

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lisbeth SARAGA-TER MINASSIAN

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mai 1952 devant la Commission d'Examen.

J. CABANNES *Président,*

Ed. BAUER
G. CHAMPETIER } *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Lisbeth SARAGA-TER MINASSIAN

1^{re} Thèse. — Contribution à l'étude de l'adsorption et de la désorption aux surfaces liquides.

2^e Thèse. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 Mai 1952 devant la Commission d'Examen.

J. CABANNES *Président,*

Ed. BAUER
G. CHAMPETIER } *Examineurs.*

BESANÇON

IMPRIMERIE JACQUES ET DEMONTROND

1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	KASTLER.....	T	Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS.		Chimie organique.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER.....	T	Electrotechnique générale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS.....	T	Physique.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....	T	Evolution des êtres organisés.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	ARNULF.....		Optique appliquée.
PÈRES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	Max MORAND.....		Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	SOLEILLET.....		Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	DANJON.....	T	Astronomie.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.	JANET.....	T	Mathématiques générales.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	GALLIEN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.	EICHHORN.....		Biologie végétale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P. C. B.).
Jacques BOURCART..	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	THELLIER.....		Physique du Globe.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique générale et Radioactivité.	AUDUBERT.....		Electrochimie.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	L'HÉRITIER.....		Génétique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	GRIVET.....	T	Radio-Electricité.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	PONCIN.....		Mécanique des fluides.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL.....		Mathématiques générales.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	QUELET.....		Chimie (P. C. B.).
WYART.....	T	Minéralogie.	CAGNIARD.....		Géophysique appliquée.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CHAMPETIER.....		Chimie appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CUVILLIER.....		Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	JUNG.....	T	Pétrographie.
MONNIER.....		Physiologie générale.	TRILLAT.....		Physique (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	WIEMANN.....		Chimie (P. C. B.).
ROCARD.....	T	Physique.	LICHNEROWICZ.....		Mathématiques générales.
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supér.)	JACQUINOT.....	T	Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	AMIEL.....		Chimie (P. C. B.).
			HOCART.....		Minéralogie.
			MACHEBEUF.....		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....		Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....		Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET.....		Calcul différentiel.
			FELDMANN.....		Biologie (P. C. B.).
			GUINIER.....		Physique (P. C. B.).
			JOST.....		Biologie (P. C. B.).

Secrétaire..... Ch. MONIER.



A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552216_0044

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION
ET DE LA DÉSORPTION AUX SURFACES LIQUIDES**

ÉTUDE DE LA COUCHE SUPERFICIELLE D'UN CORPS SOLUBLE

I. — INTRODUCTION

1. Couches superficielles d'étalement et d'adsorption.

Plaçons à la surface de l'eau ou d'une solution aqueuse contenue dans une cuve C un cadre en mica paraffiné (fig. 1) séparé en deux compartiments A et A' par une barrière mobile B. Touchons la surface de l'un des deux compartiments, soit A', avec un

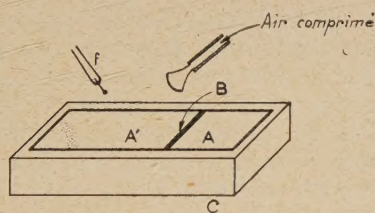


Fig. 1.

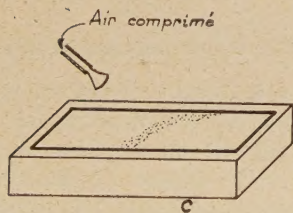


Fig. 2.

fil de platine f dont l'extrémité est enduite d'une huile polaire non volatile et pratiquement insoluble dans le support liquide. Une couche très mince, appelée *couche d'étalement*, s'étend à la surface de A' en poussant la barrière B vers A. C'est cette

poussée qu'Agnès POCKELS ⁽⁵¹⁾ appelle *la pression superficielle*.

Remplissons la cuve C (fig. 2) avec une solution aqueuse d'une substance organique très peu soluble (acide laurique, par exemple, dont la solubilité est de l'ordre de 10^{-6} mole/litre). Au bout de quelques heures on observe grâce à la méthode de talquage d'Agnès POCKELS (*), une couche superficielle, ou *couche d'adsorption*, qui exerce elle aussi une *pression superficielle* (**).

2. Définition tensiométrique de la pression superficielle.

Depuis Lord RAYLEIGH ⁽⁵⁴⁾ on sait que les couches superficielles d'étalement abaissent la tension superficielle de l'eau. Cet abaissement de la tension superficielle est égal à la pression superficielle p de la couche. Soient γ_0 et γ les tensions superficielles de l'eau propre (dans A, fig. 1) et de l'eau couverte d'un film (dans A', fig. 1) ; on a :

$$p = (\gamma_0 - \gamma) \quad (\text{I, 1})$$

On mesure cette pression en dyne/cm.

3. Adsorption et désorption.

Après avoir rempli de solution (d'acide laurique par exemple) la cuve C de la figure 2, on essaye

(*) *Procédé de talquage d'Agnès Pockels*. On saupoudre de talc la région du film avoisinant la barrière B (fig. 1) ou l'un des angles du cadre (fig. 2) et on pousse à l'aide d'un souffle d'air, au ras de l'eau, le talc et la couche vers l'un des coins opposés. Le talc délimite le film et rend visible l'aire qu'il occupe sous la pression du souffle d'air.

(**) Cette expérience ne réussit pas si la substance dissoute est l'acide butyrique, par exemple : les couches d'adsorption de cet acide se forment trop rapidement derrière le talc.

de déceler par talquage la couche d'adsorption : l'aire occupée par cette couche, d'abord très faible, augmente avec le temps ⁽¹⁶⁾ par le fait que certaines espèces de molécules (acide laurique) se concentrent en surface.

Nous pouvons ainsi concevoir un temps zéro où la composition du liquide en surface est la même qu'au sein du liquide. Quand l'aire de la couche adsorbée cesse d'augmenter, la couche est en équilibre avec la solution : la composition du liquide en surface est alors *différente* de celle qui règne au sein de la solution.

Le taux d'adsorption, par cm² de surface libre de la solution, de substance dissoute, qu'on désigne par Γ , se définit d'après GIBBS ⁽²⁹⁾ en comparant la quantité de substance dissoute contenue dans :

a) une tranche a très mince d'aire égale à l'unité et d'épaisseur e limitée d'un côté par la surface libre du liquide ;

b) une tranche b de même épaisseur et de même aire, prise à l'intérieur de la solution et contenant la quantité $N = eXc$ de soluté (où c est la concentration de la solution en moles, en molécules ou en masse par unité de volume).

La quantité N' de soluté contenue dans la tranche a sera différente de N .

Sans faire aucune hypothèse sur l'épaisseur e_0 de la zone qui est le siège de l'adsorption, il suffira de prendre $e > e_0$ pour que l'adsorption $\Gamma = N' - N$ soit indépendante de la valeur de e . Il arrive souvent qu'une accumulation considérable se fasse à la surface des solutions *extrêmement diluées*, de telle sorte que $N' \gg N$; Γ peut alors être confondu avec la quantité de substance effectivement accumulée par cm² de surface libre ($\Gamma \approx N'$).

Imaginons le processus inverse de l'adsorption : une couche de substance soluble (acide laurique) est étalée sur le solvant pur (eau). Il n'y a pas équilibre entre couche et support. Les molécules vont peu à peu quitter le film pour se dissoudre (désorption) et l'aire de la couche, décelée par le procédé de talquage (voir note § 1), diminuera de plus en plus.

4. Propriétés générales des couches superficielles.

a) *Définition de l'isotherme.* La courbe de compression isotherme (ou plus simplement *l'isotherme*) représente la pression exercée par une couche en fonction de l'aire qu'elle occupe, à une température donnée.

Pour une *couche d'étalement*, elle se mesure directement.

Pour une *couche d'adsorption*, on peut partir (voir mémoire suivant) de la courbe d'adsorption (voir § 5).

b) *Changements d'états superficiels.* Les couches superficielles d'étalement ⁽²⁾, ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ou d'adsorption ⁽²⁷⁾ peuvent présenter des transformations de phase qui apparaissent sur les isothermes. Dans le domaine des grandes dilutions l'isotherme ressemble à celle d'une vapeur à deux dimensions (état gazeux) ; la compression amène une *condensation* caractérisée par un palier de condensation. Si l'on comprime encore, la pression monte, le film peut présenter d'autres états (« liquide-lâche », « liquide-serré » ou « solide »), sensibles aux variations de la température, du pH du support et de la structure moléculaire.

c) *Autres propriétés.* Les couches superficielles d'étalement et d'adsorption possèdent une viscosité superficielle particulière [JOLY ⁽³⁹⁾, ⁽⁴⁰⁾] et de ce fait exercent des effets mécaniques sur le liquide sous-jacent (frottement et entraînement) [MÉRIGOUX ⁽⁴⁶⁾, SCHULMAN et TEORELL ⁽⁵⁷⁾]. Elles peuvent modifier le potentiel de passage à la surface de l'eau FRUMKIN ⁽²⁸⁾, SCHULMAN et RIDEAL ⁽⁵⁶⁾, ADAM et HARDING ⁽⁶⁾, etc..., l'ellipticité de la lumière polarisée par réflexion [BOUHET ⁽¹⁵⁾], les qualités de mouillage des solides par les liquides [HARKINS et FOWKES ⁽³⁷⁾, L. P. GUASTALLA ⁽³⁵⁾, H. L. ROSANO ⁽⁵⁵⁾].

Certaines couches superficielles composées de deux substances différentes présentent des propriétés de stabilité et de compressibilité très particulières, si on les compare à celles de leurs composants [cf. ADAM ⁽⁷⁾]. On admet, dans ces conditions que les substances donnent naissance à un complexe superficiel, appelé « mixte ».

Certains films d'étalement peuvent être prélevés en couches multiples sur des plaques solides [BLODGETT ⁽¹³⁾].

5. Généralités sur le phénomène d'adsorption.

On peut suivre la formation des couches d'adsorption en mesurant, au tensiomètre, la variation de la tension superficielle en fonction du temps. On distingue parmi les valeurs de la tension superficielle aux différents instants : la tension superficielle *dynamique* à l'instant zéro avant toute adsorption et la tension superficielle *statique* (à l'équilibre).

La tension d'équilibre et le temps nécessaire pour l'atteindre varient avec la concentration de la solution étudiée.

La *courbe d'adsorption* représente les variations de la tension superficielle *statique* en fonction de la concentration de la *solution*.

6. Premiers travaux sur les couches d'étalement et d'adsorption.

a) *Couches d'étalement.* Henri DEVAUX ⁽²²⁾ signala en 1888 les mouvements du camphre sur l'eau. Lord RAYLEIGH ⁽⁵⁴⁾ étudia systématiquement les modifications de la tension superficielle de l'eau par une couche d'huile. En admettant que la couche était formée de molécules jointives flottant sur l'eau et en mesurant l'encombrement superficiel, il obtint un bon ordre de grandeur des diamètres moléculaires et de l'épaisseur de la couche monomoléculaire. Contemporaine de Lord RAYLEIGH, Agnès POCKELS ⁽⁵¹⁾ mit au point un grand nombre de techniques permettant d'étudier ou de déceler les couches. Elle compara la pression superficielle à une pression osmotique.

b) *Couches d'adsorption.* Vers 1870-1880, A. DUPRÉ ⁽²⁴⁾ remarqua que les tensions superficielles des solutions aqueuses de savon sont inférieures à la tension superficielle de l'eau et fit l'hypothèse d'une pellicule superficielle très mince. Vers la même époque E. DUCLAUX ⁽²³⁾ observa la même propriété pour les solutions d'alcools aliphatiques et il montra que les abaissements de tension superficielle (activité capillaire) augmentent en fonction du poids moléculaire et de la concentration du corps dissous.

Ces travaux suggérèrent à GIBBS ⁽²⁹⁾ (1878) une théorie purement thermodynamique qui lui permit de prévoir qu'un corps dissous *abaissant la tension superficielle du solvant* doit s'accumuler à la surface (*adsorption positive*). Inversement, les solutions de corps qui augmentent la tension superficielle du solvant sont plus pauvres à la surface qu'en profondeur (*adsorption négative*). GIBBS déduisit une relation qui permet le calcul des taux d'adsorption Γ et que je transcrirai en langage thermodynamique moderne. Soient $d\gamma$ l'abaissement de la tension superficielle du solvant pour une variation da de l'activité a du corps dissous, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et Γ la quantité adsorbée exprimée en moles par cm^2 .

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da} \right)_{T,p} \quad (\text{I}, 2)$$

TRAUBE ⁽⁶¹⁾ (1891) mesura les abaissements de la tension superficielle de l'eau, en particulier dans les solutions aqueuses diluées, des premiers termes de la série des acides gras à chaîne droite (acétique, propionique, butyrique, valérique et caprylique). Il remarqua que :

a) pour un acide donné la tensioactivité ou abaissement de tension varie proportionnellement à la concentration de la solution ;

b) le coefficient de proportionnalité de la tensioactivité est multiplié par 3 quand on passe d'un acide à son homologue supérieur.

SZYSZKOWSKI ⁽⁶⁰⁾ (1908) étendit les mesures de TRAUBE aux solutions plus concentrées et proposa une équation empirique qui se réduit à la loi de TRAUBE aux très grandes dilutions. Soient γ_0 et γ les tensions superficielles du solvant pur et de la solution, C une constante, c la concentration de l'acide gras en mole/litre et A une constante spécifique de la longueur de la chaîne de l'acide :

$$\gamma_0 - \gamma = C \gamma_0 \log \left(1 + \frac{c}{A} \right) \quad (\text{I}, 3)$$

Le paramètre A , proportionnel au coefficient de TRAUBE est divisé par 3,1 quand on passe d'un acide gras à son homologue supérieur.

Il était évident que l'application de l'équation de GIBBS aux mesures de tension superficielle des solutions devait fournir des renseignements sur la structure des surfaces. Mais il fallait d'abord la vérifier. Quelques tentatives dans ce sens sont décrites dans un mémoire qui suit.

7. Relation entre les couches d'étalement et d'adsorption. Travaux de Langmuir.

LANGMUIR ⁽⁴¹⁾ apporta en 1917 une contribution importante à l'étude expérimentale des films et à la connaissance de leur structure. L'appareil de zéro qu'il construisit permit de mesurer *directement* les pressions superficielles des couches d'étalement.

Il étudia par compression les alcools et les acides à longue chaîne (de 14 à 34 atomes de carbone), étalés à partir de solutions dans un solvant volatil. Il remarqua que la limite inférieure de l'aire moléculaire est indépendante de la longueur de la chaîne mais dépend de la nature du groupe polaire. Il en conclut que les couches sont monomoléculaires et que l'orientation des molécules est perpendiculaire à la surface de l'eau.

Il calcula ensuite, à l'aide de l'équation de GIBBS appliquée aux données de TRAUBE et SZYSZKOWSKI, le *taux d'adsorption* des acides gras inférieurs. A partir de ce taux, il trouva que la valeur limite inférieure de l'aire moléculaire ($31 \text{ \AA}^2$) est indépendante de la longueur de la chaîne et comparable à celle de l'aire occupée par une molécule d'acide gras étalée. Il en conclut que la couche d'adsorption, elle aussi, était monomoléculaire.

En identifiant l'abaissement de la tension superficielle de l'eau à la pression superficielle de la couche adsorbée (voir paragr. 2), l'étude ci-dessus permit à LANGMUIR de tracer l'isotherme de la couche adsorbée des acides gras légers. Dans le domaine des grandes dilutions, cette couche obéit à la loi des gaz parfaits à deux dimensions.

Dans le même domaine, LANGMUIR interpréta de deux manières l'équilibre d'adsorption :

1. comme équilibre cinétique (le nombre de molécules s'adsorbant par unité de temps et de surface est égal au nombre de molécules se désorbant dans les mêmes conditions) ;

2. comme distribution d'un corps dissous entre deux phases, la solution et une phase superficielle, dont l'épaisseur serait de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires.

L'interprétation 2. lui permit, par un calcul thermodynamique, de montrer que la différence de tensioactivité et d'adsorbabilité de deux substances tient à la différence entre leurs énergies d'adsorption, et de calculer à partir des courbes de tensioactivité des acides gras l'énergie d'adsorption des groupes CH_2 (640 cal/mole).

Bien que les premières mesures (1870) de l'abaissement de la tension superficielle du solvant par les substances dissoutes soient antérieures à la découverte des couches superficielles d'étalement, il faut noter que c'est seulement grâce aux notions acquises par l'étude de ces couches que la structure des surfaces des solutions a pu être abordée par LANGMUIR.

8. Identité de nature des couches d'adsorption et d'étalement.

Le travail de LANGMUIR fut repris, et la technique perfectionnée par ADAM ⁽¹⁾ en Angleterre (1921) et MARCELIN ⁽⁴⁵⁾ en France (1925). ADAM et ses collaborateurs reprirent l'étude des couches d'étalement des acides gras et montrèrent que leurs propriétés varient régulièrement en fonction de leur poids moléculaire.

Parallèlement, FRUMKIN ⁽²⁷⁾ (1925) publia des mesures de tension superficielle de solutions aqueuses des acides gras, caprylique, caprique et laurique, moins solubles que ceux étudiés par SZYSZKOWSKI. SHOFFIELD et RIDEAL ⁽⁵⁸⁾ (1926) appliquant l'équation de GIBBS aux données de FRUMKIN purent construire les isothermes des couches d'adsorption de ces acides et montrèrent la continuité entre l'état de couche adsorbée et étalée et l'influence de la longueur de la chaîne sur l'état de la couche. ADAM ⁽⁵⁾ (1926) constata l'identité de ces deux états pour une même substance : l'acide laurique.

9. Etudes antérieures du mécanisme de l'adsorption et de la désorption sur les surfaces liquides.

FRUMKIN ⁽²⁷⁾ (1925) remarqua que la formation des couches superficielles d'adsorption d'acide laurique n'est pas instantanée. La courbe représentant la pression superficielle de la couche en fonction

du temps, décèle les transformations de phase observées sur la courbe de compression d'une couche d'étalement.

LANGMUIR et SCHAEFFER ⁽⁴²⁾ (1937) remarquèrent que les lois expérimentales de l'adsorption des ions Ba et Al sur des couches d'acide stéarique peuvent s'interpréter à l'aide de l'hypothèse d'une adsorption régie par la diffusion des molécules du sein de la solution vers la surface. La diffusion aurait lieu à l'intérieur d'une zone de liquide calme rendue assez mince (environ 0,01 mm) par l'agitation énergique du support liquide.

Citons encore les travaux de BOND et PULS ⁽¹⁴⁾, de J.J. TRILLAT et R. VAILLE ^(62, 63, 64), de MÉRIGOUX et AUBRY ⁽⁴⁷⁾ et d'ADDISON ⁽⁸⁾ ainsi que le travail de POSNER et ALEXANDER ⁽⁵²⁾, qui étudièrent l'adsorption pendant des temps très courts, et le travail théorique de WARD et TORDAI ⁽⁶⁵⁾ qui firent l'hypothèse d'un équilibre instantané entre les couches superficielles et la région de solution immédiatement sous-jacente, mais furent amenés à rejeter cette hypothèse pour adopter celle d'une barrière empêchant l'adsorption des molécules [WARD ⁽⁶⁶⁾].

En ce qui concerne la désorption, LYONS et RIDEAL ⁽⁴³⁾ étudièrent l'évolution de l'acide palmitique maintenu sous pression constante sur un support alcalin ; ils considérèrent cette évolution comme une réaction superficielle aboutissant à la formation d'un double feuillet de savon acide et non une désorption. La désorption de l'alcool octylique a été étudiée à aire constante par ADDISON et HUTCHINSON ⁽⁹⁾.

10. Objet du présent travail.

Si, dès 1917, LANGMUIR a abordé le problème de l'équilibre entre la solution d'un corps tensioactif et sa couche d'adsorption, l'étude de la désorption des couches d'étalement légèrement solubles et le problème de la stabilité des couches insolubles n'avait pas jusqu'à présent été posé encore d'une manière précise.

On admet, depuis LANGMUIR, que l'équilibre entre une couche formée par adsorption et la solution sous-jacente peut s'expliquer par la compensation numérique de la désorption libre et de l'adsorption libre. On admet aussi que la couche superficielle d'adsorption (pour une substance soluble) et d'étalement (pour une substance insoluble) est monomoléculaire et que les molécules qui la constituent peuvent être représentées par des bouées flottant à la surface du support liquide [cf. ADAM ^(?), MARCELIN ⁽⁴⁵⁾]. Mais on n'avait jamais tenté de vérifier si l'équilibre des films d'étalement stables de molécules à longues chaînes était un véritable équilibre

thermodynamique avec une solution sous-jacente extrêmement diluée, comme celui des films d'adsorption formés par les molécules à chaînes courtes. On pourrait même se demander si dans le premier cas n'intervenait pas une barrière de potentiel, conduisant à des états métastables.

La question ne pouvait être résolue que par l'étude de substances comme l'acide laurique, qui se trouvent à la limite des solubilités mesurables et qui peuvent par conséquent être observés en films d'adsorption et d'étalement. L'existence d'une barrière de potentiel peut être mise en évidence par l'étude de la cinétique de la désorption et par l'étude de l'équilibre d'adsorption que j'ai entreprises.

* * *

II. — MATÉRIEL EXPÉRIMENTAL

1. Technique manométrique.

Les deux définitions de la pression superficielle (chap. I, paragr. 1 et 2) sont à la base de deux techniques de mesure de cette propriété.

A. Méthode tensiométrique. En principe, tout appareil qui permet la mesure de la tension superficielle ou interfaciale doit pouvoir servir à déterminer la pression de la couche superficielle d'étalement ou d'adsorption.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de la tension superficielle : la méthode de la lame [WILHELMY ⁽⁶⁷⁾], celle de l'arrachement d'un fil de platine à travers la surface, celle de l'ascension capillaire (antérieure au XVII^e siècle), celle de la goutte pendante, celle de la pression maximum d'expulsion d'une bulle, du jet oscillant, etc... (*).

Parmi ces méthodes, deux seulement permettent l'étude des propriétés des grandes surfaces et l'étalement de couches superficielles : la méthode de WILHELMY dite « de la lame » adoptée par FRUMKIN ⁽²⁷⁾, DERVICHIAN ^(20, 21), DOGNON et ABRIBAT ⁽²⁵⁾, GOUGEROT ⁽³⁰⁾ et POURADIER ⁽⁵³⁾, et celle de LECOMTE DU NOUY ⁽⁴⁴⁾ (méthode de l'arrachement) adoptée par ALEXANDER ⁽¹⁰⁾. La méthode de la lame est rigoureusement statique et, de ce fait, préférable à la méthode d'arrachement qui perturbe la surface au moment de la mesure.

Au cours de ce travail, les pressions des couches d'adsorption ont été déterminées par mesures de tension superficielle au tensiomètre de DOGNON-ABRIBAT (**) dont voici le principe.

Au moment de la mesure, la lame de platine dépoli *L* (représentée par la tranche) est maintenue en position d'affleurement à la surface du liquide par la force *F*. On sait (fig. 3b) qu'une lame propre s'élève le long de ses faces et remplit les pores du dépoli. L'angle de contact du liquide et de la lame est nul dans ces conditions, et la force *F* est égale : 1. au produit du périmètre de la lame par la tension superficielle γ de la solution plus ; 2. le poids du liquide attaché aux pores de la lame plus ; 3. le poids de la lame sèche.

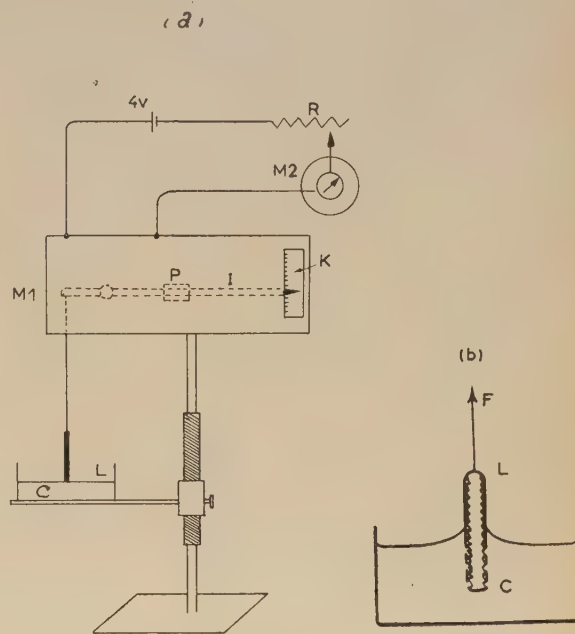


Fig. 3. — Tensiomètre de DOGNON et ABRIBAT.

Avant la mesure, la lame sèche est suspendue (fig. 3a) comme à un fléau d'une balance, à l'aiguille horizontale *I* d'un milliampèremètre *M*₁ que l'on ramène à la position horizontale à l'aide du contre-poids *P*. En soulevant le liquide *C* à étudier on amène la surface au contact de la lame *L*. Elle se mouille et elle est « happée » par le liquide. L'équilibre de la balance est rompu.

On ramène alors l'aiguille *I* à sa position horizontale de zéro en modifiant à l'aide du potentiomètre *R* le courant qui passe dans le milliampèremètre *M*₁. Au moyen d'un deuxième milliampèremètre *M*₂ on mesure l'intensité de ce courant qui nous donne la valeur de la force *F*. La position de l'aiguille de la balance est repérée par rapport à un cadran *K* devant lequel elle se déplace ; une loupe permet de déterminer avec plus de sûreté la position exacte

(*) Dans leurs livres ADAM ⁽⁷⁾ et BIKERMAN ⁽¹²⁾ passent en revue un grand nombre de ces techniques.

(**) Modèle de série (Prolabo).

de l'aiguille. La précision de cet appareil est de l'ordre de 0,05 dyne/cm.

Le fait de ramener l'aiguille à l'horizontale (fig. 3a) place automatiquement le bord inférieur de la lame dans le plan horizontal de la surface liquide libre. La poussée d'ARCHIMÈDE (fig. 3b) est nulle et on n'a pas à en tenir compte.

Si l'on sort la lame de l'eau, la petite goutte de liquide qui reste fixée à la surface augmente légèrement son poids. On ne trouverait pas le même zéro que pour la lame sèche, mais comme les mesures faites ont été des mesures comparatives, l'erreur est éliminée.

Le liquide à étudier est placé dans un cristallin C (fig. 3a). Un cadre en mica paraffiné flotte à sa surface. Pour mettre la solution à l'abri des poussières et de l'évaporation, on couvre le cristallin, de façon à permettre toutefois le déplacement de la tige de la lame L.

B. Méthode différentielle (appareils de type Langmuir).

La méthode différentielle remplace deux mesures de la tension superficielle par une seule mesure directe de la poussée F exercée sur la barrière B de longueur l (fig. 1); la pression est alors $p = F/l$. Sur ce principe sont basés deux sortes d'appareils : les appareils de zéro et les manomètres superficiels à lecture directe.

a) *Appareils de zéro.* A la poussée F de la couche sur la barrière B on oppose le couple de torsion d'un fil horizontal (¹, ⁴¹) ou vertical (⁴⁵). MARCELIN (⁴⁵) délimita la couche par un cadre en mica paraffiné.

b) *Manomètres superficiels à lecture directe.* J. GUASTALLA a conçu deux types de manomètres superficiels à lecture directe.

1. *Micromanomètre à fil tendu* (³²) (fig. 4). Un fil de torsion vertical porte un bras de levier hori-

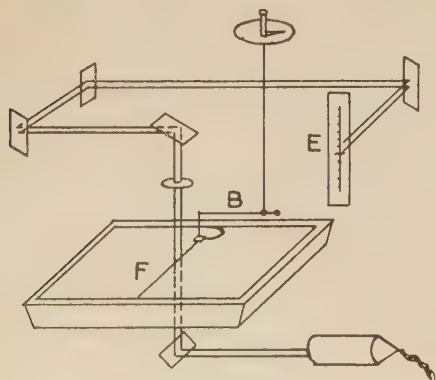


Fig. 4. — Micromanomètre superficiel.

zontal B qui maintient sous tension connue, à la surface du support liquide, un fil de soie vaseliné F qui remplace la barrière B (fig. 1). Une boucle de soie assure l'étanchéité des compartiments. Elle ne joue aucun rôle dans la mesure de la pression.

Sous l'effet d'une pression superficielle, le fil de soie F tendu, s'incurve. Pour de petites courbures le déplacement du milieu du fil est proportionnel à la pression. On observe ce déplacement en projetant l'image agrandie du fil sur une échelle graduée E. Quand la cuve est transparente on éclaire le fil à travers la cuve. Lorsqu'elle ne l'est pas, on place sous la partie médiane du fil un flotteur porteur d'une aiguille, verticale, dont l'image grossie dix fois est projetée sur l'échelle graduée E.

2. *Manomètre superficiel à suspension pendulaire* (³³) (fig. 5). Le cadre en mica paraffiné est séparé en deux compartiments A et A' au moyen de la barrière B. Les fils de soie vaselinés F₁ et F₂, assurent l'étanchéité de la séparation entre A et A'. La partie horizontale de la pièce pendulaire P est

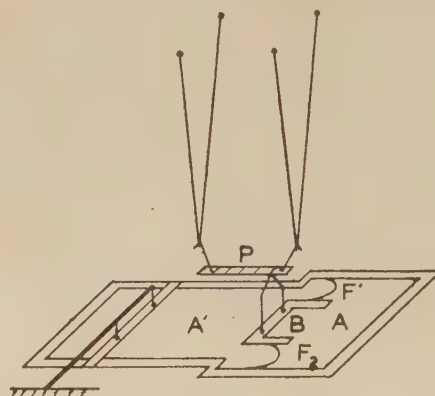


Fig. 5. — Manomètre superficiel.

transparente et porte quelques traits gravés distants de 1 cm (à 0,1 mm près). On la suspend par ses deux extrémités à deux fils en forme de V fixés au plafond de la cage de l'appareil. Sous la pression d'un film en A' la barrière B se déplace en entraînant P sur une distance proportionnelle à la poussée de la couche.

On observe le déplacement horizontal de la pièce pendulaire P en projetant sur une échelle graduée l'image grandie 10 fois des traits gravés sur cette pièce.

Au cours du présent travail, ce manomètre a été utilisé à plusieurs sensibilités (0,1 ; 0,05 et 0,025 dyne/cm) en faisant varier le poids de P.

Discussion des méthodes de mesure de la pression superficielle.

Dans le cas d'un film insoluble la méthode tensiométrique et la méthode différentielle peuvent servir indifféremment à la mesure de la pression superficielle. Si l'on étale un film dans le compartiment A' (fig. 5) la surface du compartiment A reste propre. Par contre s'il s'agit d'une couche superficielle d'adsorption, l'adsorption ayant lieu sur les deux surfaces A et A', la méthode différentielle n'est généralement pas utilisable, et c'est la méthode tensiométrique qu'il faudra employer.

Les deux techniques manométriques, appareils de zéro et à lecture directe, sont équivalentes pour les couches stables bien que le deuxième type d'appareil soit plus commode à cause de la rapidité des lectures. Dans le cas des couches superficielles instables l'appareil à lecture directe est indispensable, car la rapidité des lectures permet de suivre très exactement l'évolution dans le temps de la couche superficielle et, si on le désire, d'extrapoler les pressions superficielles à l'instant zéro.

2. Dispositif de chauffage.

J'ai adapté au manomètre superficiel à lecture directe un système de chauffage réglable.

On trouve dans la littérature quelques autres systèmes de chauffage : ADAM et JESSOP (^{2, 3, 4}) plongent leur cuve dans un bain, NUTTING et HARKINS (⁵⁰) placent la cuve dans un récipient à double paroi dans laquelle ils font circuler de l'eau chaude, et disposent le tout dans un thermostat à air. ANDERSON, STÅLLBERG-STENHAGEN et STENHAGEN (¹¹) font circuler de l'eau chaude dans les doubles parois de leur cage et dans un serpentin qui traverse le liquide de la cuve contenant le liquide support.

Le système (fig. 6) que j'ai utilisé, consiste à chauffer simultanément l'eau de la cuve C et l'air de la cage, et à mesurer, à l'aide d'un thermocouple les températures en divers points voisins de la surface dans l'eau et dans l'air.

La cuve C plonge dans une deuxième cuve C' à double parois où circule en circuit fermé l'eau du réservoir R maintenue à température constante et homogène grâce à la résistance K, au thermomètre à contact Th₁, au relais S₁ et au barbotage d'air A.

Le chauffage de l'air contenu à l'intérieur de la cage est assuré indépendamment de celui du liquide support par quatre ampoules électriques L₁, L₂, L₃, L₄ (fig. 7). Il est réglé par le relais S₂ et le thermostat Th₂ placé au-dessus de la couche. On chauffait l'air comprimé utilisé au nettoyage de la surface du liquide support, en le faisant passer dans un serpentin de cuivre N immergé (fig. 6) dans R.

Le système de chauffage permet de maintenir constantes à $\pm 0,1^\circ \text{C}$ près les températures respectives de l'air et de l'eau. Néanmoins ces températures ne sont pas égales, la température prise dans l'air à environ 1 cm au-dessus de la surface est supérieure à celle prise dans l'eau, d'environ 1°C . Ceci peut être dû soit à un refroidissement de l'eau par évaporation soit à une remontée d'air chaud et à l'établissement d'un régime de température dans l'air : ce régime pourrait disparaître si on agitait l'air, mais l'agitation perturberait le balancier P (fig. 5) qui doit être à l'abri des courants d'air.

3. Mesure de la température superficielle.

Elle a été faite avec le thermocouple (cuivre-constantan) en fils très fins (diamètre : constantan 0,10 mm, cuivre 0,04 mm) et avec un galvanomètre très sensible étalonné préalablement pour de faibles différences de température (1 à $2,5^\circ \text{C}$ connues à $0,1^\circ \text{C}$ près).

On plonge les soudures P₁ et P₂ (fig. 8) dans l'eau contenue dans un cristalliseur C, la surface de l'eau étant couverte d'acide oléique. On laisse fixe P₁ on élève graduellement P₂ en lui faisant traverser la surface et on suit les déviations du galvanomètre G. J'ai porté (fig. 9) les différences de températures entre P₁ et P₂ en fonction de la position de P₂ par rapport à la surface du liquide. Il semble que la température de la surface soit celle de l'eau. Cette observation n'est pas surprenante, l'eau conduisant la chaleur beaucoup mieux que l'air (environ 10 fois).

4. Substances employées au cours de cette étude.

Support liquide.

Les mesures ont été faites sur HCl 0,01 M (acide pur pour analyse). L'acide chlorhydrique a été dissous dans l'eau deux fois distillée. *Acide laurique*. L'acide laurique a été préparé par M. BOLLE (¹⁷) (*) à l'état très pur, par hydrolyse du savon de lithium purifié par cristallisations successives. *Acide myristique*. Il a été préparé au laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la direction de M^{me} RAMART-LUCAS.

L'ether de pétrole a été distillé trois fois : la fraction utilisée passant de $60-70^\circ \text{C}$.

Les surfaces liquides ont été nettoyées à l'aide de la technique du talquage, du souffle d'air et du vide de J. GUASTALLA (³¹) et FAHIR EMIN (²⁶).

(*) Je remercie vivement M. BOLLE pour les substances qu'il a eu l'amabilité de mettre à ma disposition.

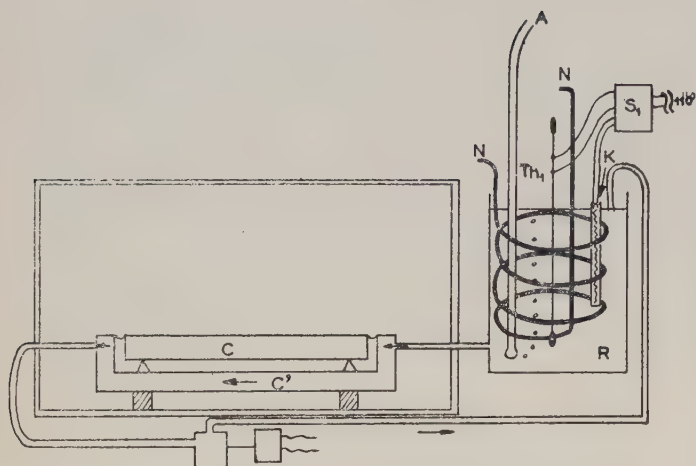


Fig. 6. — Dispositif de chauffage du support liquide.

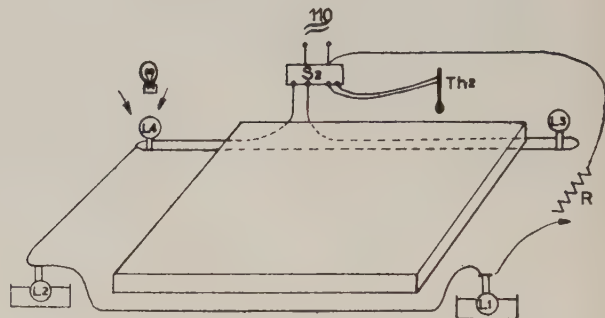


Fig. 7. — Dispositif de chauffage de l'air de la cage du manomètre superficiel.

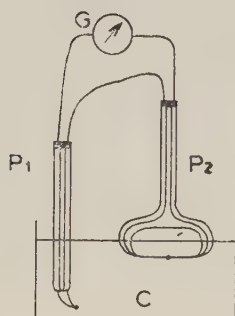


Fig. 8. — Mesure de la température de la surface.

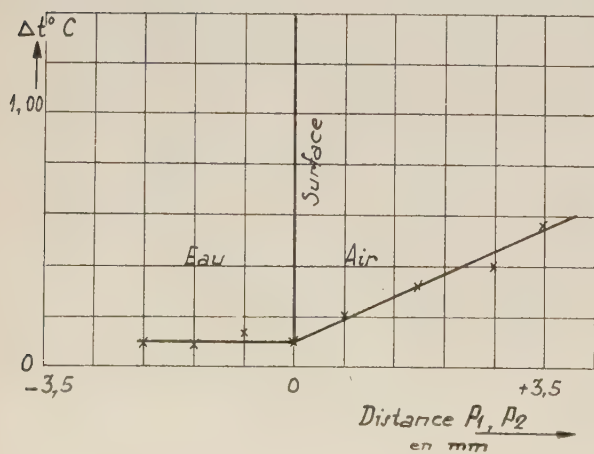


Fig. 9. — Température dans la région superficielle.

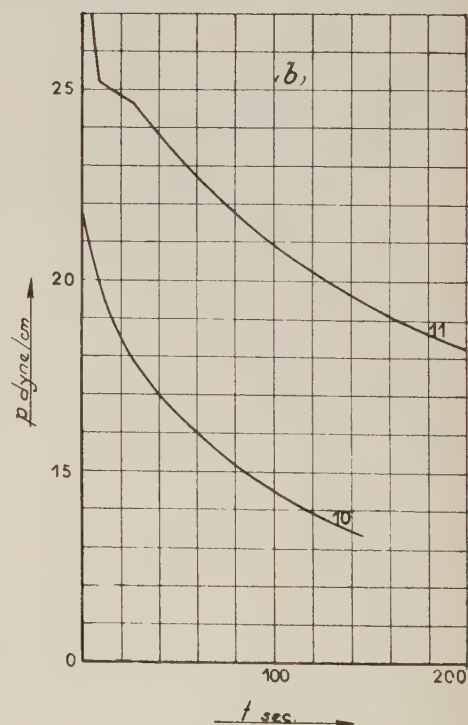
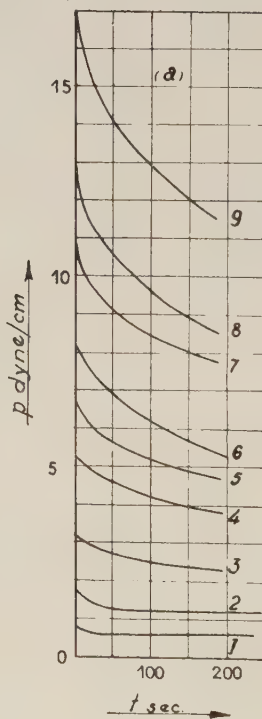


Fig. 10. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. Acide laurique étalé sur HCl 0,01 M à 20° C. Les courbes 1 à 11 correspondent aux aires moléculaires initiales égales à : 64 ; 49,7 ; 40,2 ; 37,1 ; 35,5 ; 34 ; 32 ; 31,1 ; 28,6 ; 27,1 ; 22,6 Å².

5. Étalement des couches superficielles.

A l'aide d'une micropipette étalonnée on dépose un volume connu d'une solution titrée d'un corps à étudier dans un solvant volatil (*si possible non miscible à l'eau*).

Il reste à savoir si les solvants, si volatils soient-ils, s'évaporent entièrement de la couche superficielle, en laissant subsister celle-ci.

6. Technique de compression d'une couche d'étalement.

A. *Couche stable*. La solution titrée du corps à étudier est déposée sur toute la surface disponible du compartiment A' (fig. 5). Après évaporation du solvant (on attend 3 ou 6 minutes, suivant que le solvant est l'éther de pétrole ou le benzène) on comprime la couche.

B. *Couche instable*. Au cours de ce travail, j'ai été amenée à étudier des films légèrement solubles dont la pression diminue en fonction du temps. La technique doit alors être rapide. Ici chaque point de la courbe de compression correspond à un étalement d'un film distinct : la couche est comprimée après la disparition de la goutte jusqu'à une aire donnée. L'appareil à lecture directe permet de suivre et de tracer en fonction du temps la diminution de la pression de la couche. L'extrapolation de ces courbes à l'instant zéro donne la pression p_0 exercée par la *totalité* de la quantité déposée (compte tenu des molécules disparues par dissolution).

Deux méthodes d'extrapolation ont été employées au cours de ce travail :

a) méthode graphique (⁴⁸). La courbe de variation de la pression en fonction du temps a été extrapolée au temps zéro (fig. 10a et 10b).

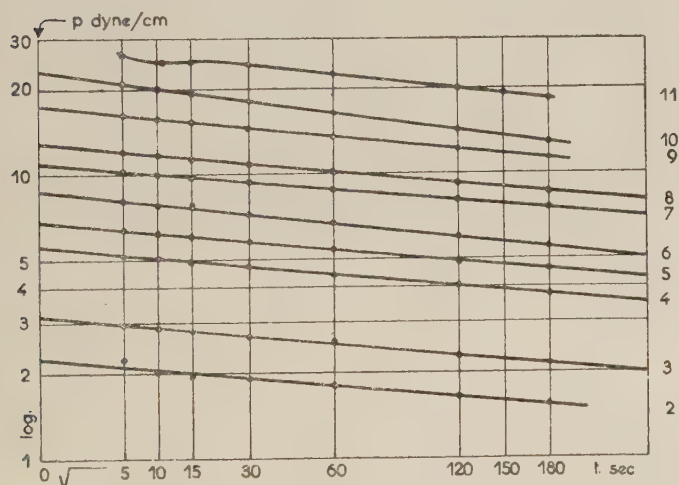


Fig. 11. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. (Représentation graphique : $\log p = f(\sqrt{t})$ des courbes de la figure 10).

b) méthode théorique (⁵⁹). Deux lois d'extrapolation trouvées à partir de l'interprétation du phénomène de désorption ont été proposées :

1. extrapolation du *logarithme de la pression* en fonction de la racine carrée du temps (⁵⁹). L'avantage de celle-ci sur la méthode a est évident (fig. 11).

2. extrapolation de la *pression* en fonction de la racine carrée du temps (³⁶) (valable pour des couches très lentement solubles).

* * *

III. — RÉTENTION DU SOLVANT FILMS STABLES ET INSTABLES EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS

1. Adsorption et rétention des solvants organiques par la surface d'une solution aqueuse.

ADAM et JESSOP (²) ont remarqué que le benzène étalé à la surface de l'eau laisse une couche qui exerce une pression de l'ordre du dixième de dyne. Ils ont recommandé comme solvant d'étalement l'éther de pétrole (fraction distillant entre 60 et 70° C), plus volatil, et qui n'exerce après 2 minutes qu'une pression de 0,003 dyne/cm. D'après ces auteurs, le comportement du benzène vis-à-vis de l'eau serait dû à son caractère d'hydrocarbure non saturé et faiblement polaire (hypothèse qui nous semble contestable).

MICHELI (⁴⁹) a montré que les vapeurs de benzène ainsi que celles des substances paraffiniques, pentane, hexane, heptane s'adsorbent à la surface de l'eau : à pression partielle égale l'adsorption du benzène serait supérieure à celle des paraffines.

L'effet des vapeurs organiques (benzène, iso-hexane, hexane et tétrachlorure de carbone) sur une couche superficielle d'acide stéarique a été étudié par DEAN et FA SI LI (¹⁹). A pressions partielles égales, les quantités des différentes vapeurs adsorbées augmentent dans l'ordre suivant : tétrachlorure de carbone, hexane, iso-hexane, benzène. D'autre part, lorsque ces vapeurs sont à leur pression de saturation, l'adsorption de leurs molécules par la couche produit son *expansion* (de l'état solide à l'état liquide-lâche), la pression de vaporisation *superficielle* augmente, et la quantité de vapeur adsorbée paraît être indépendante de la densité superficielle d'acide stéarique (entre 29,4 et 94 Å²/moléc.). Ces auteurs ne se préoccupent pas de la réversibilité du phénomène.

Ayant à préparer des couches superficielles par étalement des gouttes de solutions dans des solvants organiques, j'ai cru nécessaire de m'assurer que ces derniers n'étaient pas retenus par la couche, même après la disparition de leurs vapeurs.

Des mesures de tension superficielle m'ont montré que si l'on étale 4 à 5 gouttes de solvant pur sur une surface d'environ 150 cm² d'eau très propre, on n'observe, après 30 secondes, aucun abaissement de tension superficielle supérieur à 0,05 dyne/cm. Je n'ai pu remarquer de différences appréciables entre les comportements des deux solvants.

J'ai ensuite étudié qualitativement, vers 20° C, l'effet des vapeurs des mêmes solvants sur une couche d'acide myristique à l'état condensé, étalée sur un support d'eau acidulée (HCl 0,01 M) à des pressions superficielles allant jusqu'à 5 dynes/cm. Une atmosphère de vapeurs organiques a été créée au-dessus de la couche en plaçant un flacon à barbotage, contenant le solvant à étudier, dans la cage du manomètre superficiel et en faisant passer un courant d'air filtré. J'ai ensuite tracé (fig. 12) des

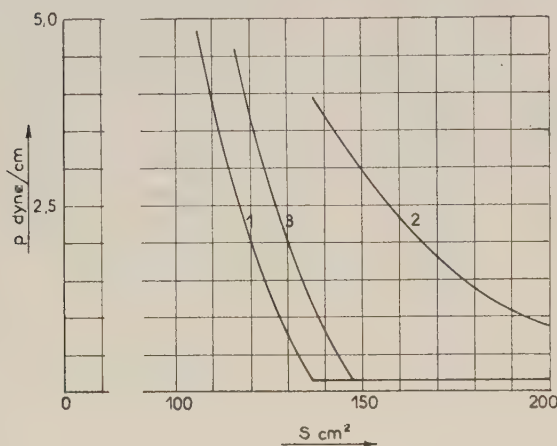


Fig. 12. — Adsorption du benzène par la couche d'acide myristique (C₁₄). Vapeur : benzène. 1. Couche d'acide C₁₄ ; 2. Couche d'acide C₁₄ + benzène, en présence de vapeur de benzène ; 3. Couche d'acide C₁₄ + benzène (après avoir chassé les vapeurs de benzène).

courbes de compression de l'acide myristique, étalé à partir du cristal (courbe 1), en présence des vapeurs de benzène (courbe 2), après avoir chassé ces vapeurs en aérant convenablement la cage (courbe 3). Il ressort de cette série de courbes que l'adsorption du benzène n'est pas réversible. La courbe 3 montre, par rapport à la courbe 1, un « gonflement » systématique de la couche (de 9 à 10 cm²) « gonflement » qui persiste plus de 5 minutes après que l'on ait chassé les vapeurs de benzène.

Une série d'expériences analogues faites avec l'éther de pétrole à la place du benzène ont montré que les courbes 1 et 3 correspondantes se superposent à l'erreur d'expérience près, c'est-à-dire qu'une fois les vapeurs chassées, les molécules paraffiniques,

adsorbées par la couche s'évaporent rapidement. Il s'agit ici d'une adsorption réversible.

On pourrait donc supposer que la lenteur de la désorption du benzène serait due à des forces plus grandes et peut-être d'une autre nature que dans le cas de l'éther de pétrole, le benzène se fixerait à la surface de l'eau couverte de film, grâce à la polarisation que pourraient subir les molécules de benzène dans le champ électrique de cette surface.

2. Etude de la rétention des solvants par la technique superficielle ⁽⁴⁸⁾.

Elle permet de déterminer rapidement si le solvant d'étalement est retenu dans la couche superficielle.

On étale, toujours sur la même surface du support liquide, des quantités variables d'acide myristique (on varie le volume de la solution à étaler) et l'on étudie les courbes de compression de ces couches (*). On compare ensuite l'aire que ces quantités différentes occupent sous pression donnée (fig. 13 et 14). On obtient pour chaque pression une droite : les diverses droites correspondent à des pressions de 1/2, 1... dyne/cm. Si le solvant d'étalement est l'éther de pétrole ces droites passent par l'origine (fig. 14). Dans le cas du benzène les droites extrapolées passent au-dessus de l'origine (fig. 13). L'ordonnée de leur intersection avec l'axe vertical diminue très légèrement quand la pression s'élève de 0,5 à 5 dynes.

Interprétation. — On peut envisager qu'au moment de l'étalement la goutte de solution s'étend sur toute la surface et crée juste au-dessus d'elle, pendant un temps très court, une atmosphère locale de vapeur saturante de solvant.

J'ai rappelé ci-dessus que, en l'absence de sa vapeur, l'éther de pétrole s'évapore de la couche superficielle. Dans ces conditions, l'aire occupée par une couche à pression donnée sera égale au produit de l'aire moléculaire σ de l'acide par le nombre n des molécules déposées :

$$S = \sigma n \quad (\text{III}, 1)$$

c'est-à-dire proportionnelle à la quantité de solution déposées (**). C'est ce que l'on observe en effet dans ce cas (fig. 14).

Par contre, le benzène utilisé dans les mêmes conditions est retenu (fig. 13) à la surface, en présence du film dont l'aire moléculaire se trouve

(*) Les quantités de solution déposée étant très faibles (au plus 30 mm³) les pressions partielles des solvants dans la cage sont inférieures à 0,1 mm de mercure et la compression du film a lieu dans les conditions de la courbe 3 de la fig. 12.

(**) Des impuretés polaires insolubles présentes dans le solvant modifieraient la pente de la droite (III, 1) sans changer la loi.

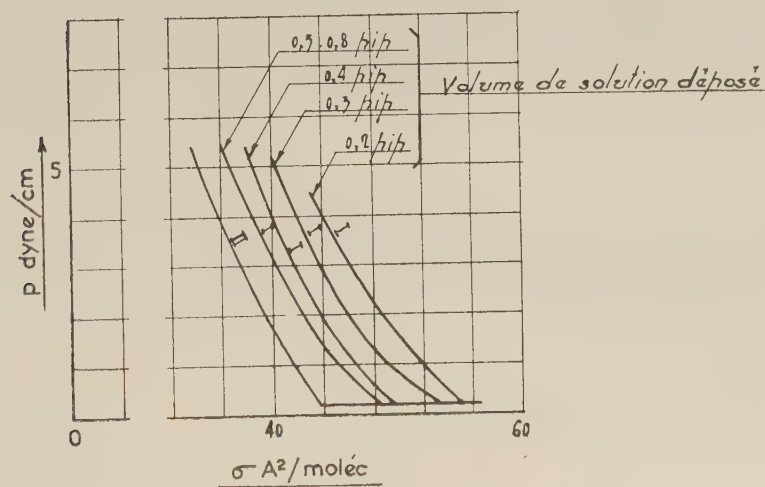
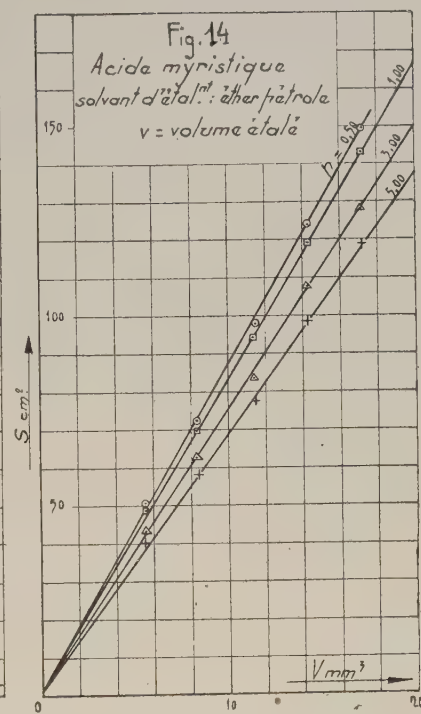
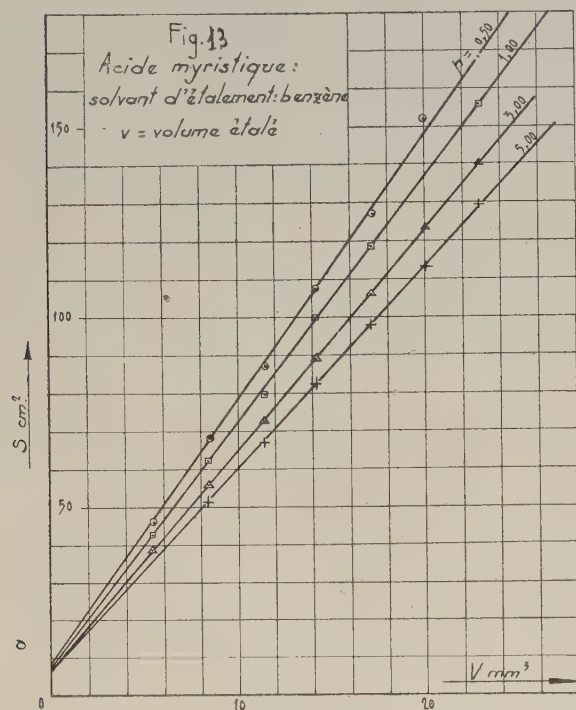


Fig. 15. — Isothermes de l'acide myristique, 19° C, support HCl 0,01M. Solvants d'étalement : I) benzène ; II) éther de pétrole.

augmentée d'une quantité b qui représente l'aire occupée par le benzène retenu. L'aire totale du film est alors :

$$S = n\sigma' + b. \quad (\text{III}, 2)$$

Les droites que j'ai trouvées expérimentalement (fig. 13) montrent que b est indépendant de la quantité de film déposé (résultat à rapprocher de ceux de DEAN et FA SI LI) (loc. cit.).

Cette valeur de b (7 à 10 cm²) est tout à fait comparable au « gonflement » du film (fig. 12). Nous avons vu que ce gonflement, dans le cas de l'adsorption du benzène, n'est pas réversible, et nous avons admis qu'il indique une rétention des molécules de benzène qui seraient plus fortement attirées à la surface que les molécules de carbures aliphatiques.

Ici encore la pente des droites (fig. 13) nous permet de calculer l'aire moléculaire σ' de la substance dans la couche « mélangée » et de tracer son isotherme. Mais si pour calculer l'aire moléculaire on utilise l'équation (III, 1) les isothermes obtenues pour des couches de masses différentes étalées en solution benzénique sont systématiquement décalées les unes par rapport aux autres (fig. 15) à cause de la rétention du benzène par la surface liquide. Le décalage est d'autant plus grand que la masse déposée est plus faible, l'aire b occupée par le benzène étant de plus en plus grande par rapport à l'aire totale S .

Une étude analogue à celle qui vient d'être décrite a été faite sur l'acide myristique mais en comprimant aussitôt après la disparition de la goutte. J'ai remarqué que, si l'on emploie cette technique, on risque de retenir dans la couche des molécules paraffiniques de l'éther de pétrole mais l'erreur introduite par cette technique est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

3. Isotherme de l'acide laurique.

ADAM⁽⁵⁾ et HARKINS et FISCHER⁽³⁸⁾ avaient déjà étudié les couches superficielles de l'acide laurique soluble dans le support en se servant de la technique mise au point pour les couches insolubles.

J'ai mis au point une technique nouvelle appropriée aux couches solubles afin de reprendre l'étude de l'isotherme de l'acide laurique sur un support d'eau acidulée (HCl 0,01 M) dans tout le domaine d'existence de cette couche : état gazeux, et état condensé jusqu'à saturation.

A. Etat gazeux⁽⁵⁹⁾.

Pour le domaine gazeux de la couche d'acide laurique les expériences ont été faites à l'aide du micromanomètre à fil tendu par la méthode d'extrapolation (II. 6. B. b. 1).

Contrôle de la méthode.

La courbe (fig. 16) représentant la valeur extrapolée p_0 en fonction de la densité superficielle (en g/cm²) se prête au calcul de la masse moléculaire du corps étalé. Il suffit de placer la tangente à l'origine de cette courbe en utilisant le procédé de J. GUAS-

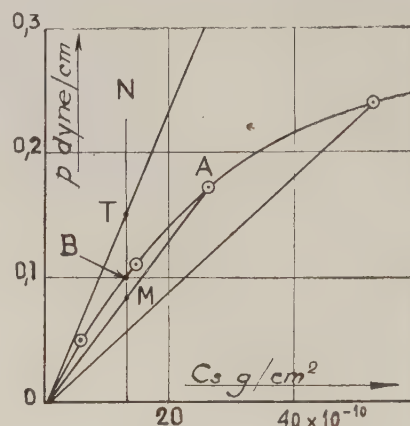


Fig. 16. — Isotherme de la couche d'acide laurique ; état gazeux ; support HCl 0,01M.

TALLA⁽³⁴⁾ (*). La pente de cette tangente nous donne pour masse moléculaire de l'acide laurique la valeur $M = 204$. L'erreur est de l'ordre de grandeur de celle qu'on pourrait faire sur la détermination de la masse moléculaire du film insoluble (la masse moléculaire réelle est 200).

Sur la figure 17 sont représentées les valeurs données par ADAM et JESSOP⁽³⁾ à 14-16° C pour une couche étalée sur un support acidulé (HCl 0,01 N). Leurs résultats ont été obtenus en travaillant par points (l'erreur provenant de la dissolution de la couche étant ainsi diminuée).

B. Etat condensé.

J'ai tracé à 20° C $\pm$ 1 l'isotherme de l'acide laurique à l'aide des valeurs de la pression p_0 obtenues par extrapolation en fonction du temps : méthode (II. 6. B. b. 2.). Deux solvants d'étalement ont été employés : l'éther de pétrole et le benzène. Le dernier est retenu par la couche (fig. 18).

(*) Pour tracer la tangente à l'origine d'une courbe de forme $y = ax - bx^{3/2}$, J. GUASTALLA propose la construction suivante. On joint l'origine à un point A de la courbe (figure 16). Au milieu M de ce segment on trace une parallèle MN à l'axe des p . Du point d'intersection B de la courbe et de MN on porte la longueur

$$BT = \frac{MB}{\sqrt{2-1}}$$

La droite OT est la tangente à l'origine.

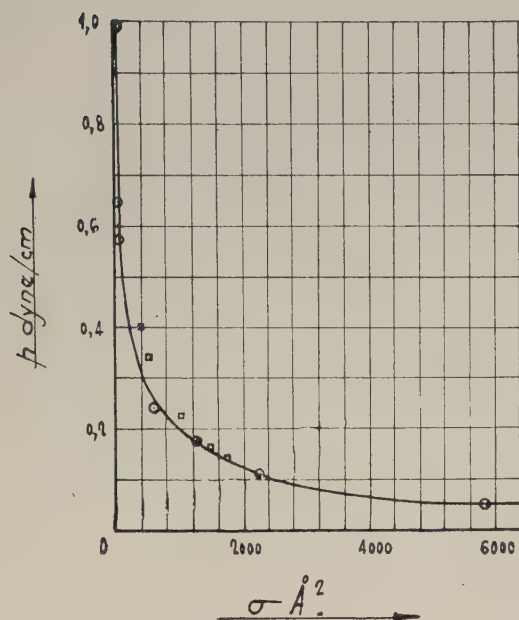


Fig. 17. — Isotherme de l'acide laurique : état gazeux ; support HCl 0,01M ; $\square$ ADAM (14-16° C) ; $\circ$ présent travail (19° C).

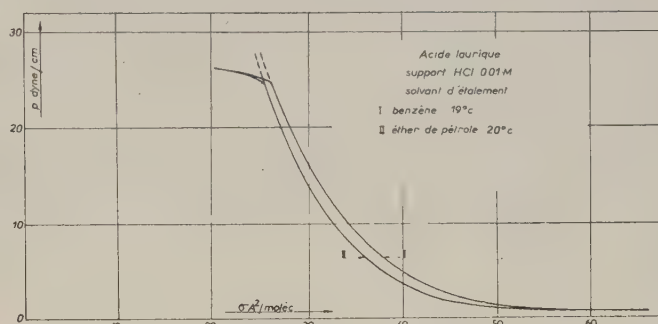


Fig. 18.

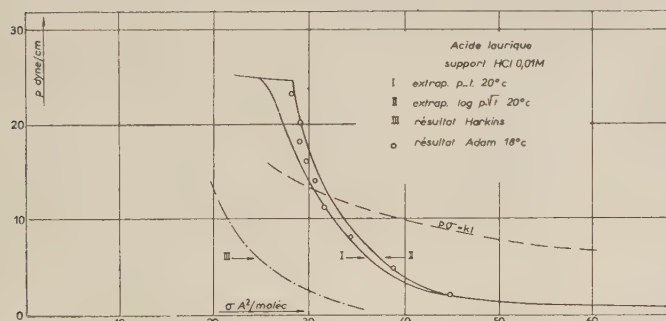


Fig. 19.

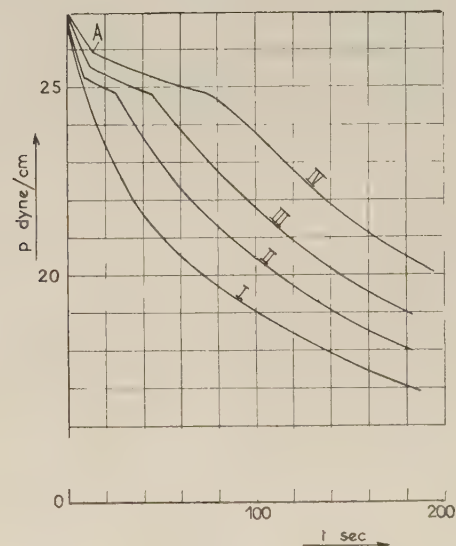


Fig. 20. — Variation de la pression superficielle en fonction du temps. Acide laurique. Solvant d'étalement : benzène. Volume étalé en mm^3 : I) 22,9 ; II) 24,4 ; III) 25,8 ; IV) 28,7. Concentration de la solution étalée 495 mg/l. Aire de la couche : $S = 87,9 \text{ cm}^2$; $19,5^\circ \text{C}$.

La variation du pH du support (de HCl 0,01 M à 0,07 N) n'a pas modifié l'isotherme. Les valeurs de p_0 trouvées par extrapolation au temps zéro, des droites de la figure 11 ont servi à tracer l'isotherme II de la figure 19. Sur la même figure ont été portés les résultats de HARKINS et FISCHER⁽³⁸⁾ (courbe III, isotherme de l'acide laurique sur HCl 0,01 N et NaCl saturé), obtenues par la technique des couches stables et les données d'ADAM⁽⁵⁾ (carrés) obtenues d'une manière analogue à la nôtre. La courbe I représente l'isotherme obtenue par la méthode graphique (fig. 10a et 10b) (étalement dans l'éther de pétrole).

L'utilité d'une méthode correcte d'extrapolation est rendue évidente après comparaison des courbes I, II, III.

C. Pression de saturation de la couche d'acide laurique.

Quel que soit le solvant d'étalement, à partir d'une certaine valeur de la pression superficielle, l'augmentation de la concentration moléculaire superficielle entraîne une modification des lois de variation de la pression en fonction du temps. La figure 20 montre la variation en fonction du temps de la pression de quelques couches de concentration initiale croissante de I à IV. Ces courbes débutent (au point A) par un palier incliné dont la durée dépend de la quantité de substance déposée et qui finit toujours indépendamment de cette quantité aux environs de 25 dynes/cm. La pression au début de ce palier (point A) varie légèrement en fonction de la concentration superficielle. J'ai complété l'isotherme de l'acide laurique (fig. 18 et 19) avec les valeurs des concentrations et pressions superficielles au point A (fig. 20), ce qui m'a donné le palier incliné de la région des pressions élevées.

Retenons la valeur de la pression (25 dynes/cm à 20° C $\pm$ 1) au point qui marque la fin du palier incliné (fig. 20). Par ailleurs, la pression de la couche d'adsorption de la même substance en solution saturée (en présence de cristaux) est de 25,5 dynes/cm (voir mémoire à paraître). Le rapprochement de ces deux valeurs nous permet d'affirmer qu'on ne peut pas augmenter la pression superficielle d'une couche étalée d'acide laurique au-dessus de 25,5 dynes/cm à cause de la précipitation superficielle de la substance : phénomène que les auteurs anglais ont appelé « collapse ». La pression du point anguleux de l'isotherme serait probablement la pression de saturation (dite pression d'étalement) de l'acide laurique. Cette valeur est supérieure à celle, $p = 22$ dynes/cm, qu'ont trouvé directement CARRY et RIDEAL⁽¹⁸⁾ pour un cristal de la même substance déposé à la surface de HCl 0,01 N. Mais il est probable que dans ces conditions on mesure, par suite de la désorption de l'acide laurique, une pression

« stationnaire » systématiquement plus faible que celle d'équilibre.

D. Equation d'état.

On peut représenter la courbe II de la figure 18 par l'équation d'état proposée par J. GUASTALLA⁽³⁴⁾ :

$$p = \frac{kT}{\sigma} - \frac{B}{\sigma^3} + \frac{A}{\sigma^{5/2}} \quad (\text{III}, 3)$$

où A et B sont deux constantes.

L'identification à l'isotherme expérimentale permet de calculer les paramètres A et B. On trouve A = 208.000 et B = 6.950.

D'après J. GUASTALLA on pourrait écrire, si δ est exprimé en molécules par Å², A = 83.500 m², m étant le moment électrique vertical apparent de la molécule du film. On obtient ainsi dans le cas présent $m = 1,58$ debyes.

Pour de faibles valeurs de la densité superficielle δ on peut écrire approximativement :

$$p = kT\delta - B\delta^{3/2} \quad (\text{III}, 4)$$

L'identification de la courbe de la figure 17 nous conduit à une valeur de B = 5.560.

L'identification de la courbe II de la figure 19 à l'équation d'état (III, 3) conduit aux valeurs de A = 265.000 et B = 8.200. Le moment apparent électrique vertical serait dans ce cas $m = 1,78$ debyes le même qu'avait trouvé J. GUASTALLA⁽³⁴⁾ pour l'acide myristique.

On constate que, pour la couche d'acide laurique, la constante B dans l'équation (III, 3) n'a pas même valeur à l'état gazeux qu'à l'état condensé. Mais il suffit que l'isotherme subisse une très petite modification pour que la valeur des paramètres A et B varie beaucoup. L'écart entre les deux valeurs de B peut être alors justifié par les difficultés et les incertitudes expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. K. ADAM. — *Proc. Roy. Soc.* (1921), **A**, 99, p. 336.
- (2) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A**, 110, p. 423.
- (3) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A**, 112, p. 362.
- (4) N. K. ADAM et G. JESSOP. — *Proc. Roy. Soc.* (1926), **A**, 112, p. 376.
- (5) N. K. ADAM. — *Chem. Rev.* (1926), **3**, p. 172.
- (6) N. K. ADAM et J. B. HARDING. — *Proc. Roy. Soc.* (1932), **A**, 138, p. 411.
- (7) N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford University Press) (1941).
- (8) C. G. ADDISON. — *J. Chem. Soc.* (1946), p. 579.
- (9) C. G. ADDISON et E. HUTCHINSON. — *J. Chem. Soc.* (1949), p. 3395.
- (10) A. E. ALEXANDER. — *Surface Chemistry*, Butterworth Sci. Publ., London (1949), p. 123.

- (11) A. ANDERSON, S. STALLBERG-STENHAGEN et E. STENHAGEN. — *The Swedberg, Almqvist et Wiksells Boktryckeri Ab*, Uppsala (1945), p. 11.
- (12) J. J. BICKERMAN. — *Surface Chemistry for Industrial Research*, Academic Press Inc. Publishers, New-York (1948).
- (13) K. BLODGETT. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, p. 1007.
- (14) W. N. BOND et W. N. PULS. — *Phil. Mag.* (1937), (7), **24**, p. 864.
- (15) Ch. BOUHET (Thèse). — *Ann. Phys.* (1931), (10), **15**, p. 5.
- (16) J. BRIGANDO. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **230**, p. 2098.
- (17) M. BOLLE. — *Mémorial des Serv. Chim. de l'Etat* (1948), **34**, p. 337.
- (18) A. CARRY et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1925), **A. 109**, p. 301.
- (19) R. B. DEAN et FA SI LI. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1950), **72**, p. 3979.
- (20) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.* (1935), **6**, p. 221.
- (21) D. G. DERVICHIAN. — *J. de Phys.* (1935), **6**, p. 429.
- (22) H. DEVAUX. — *La Nature*. (1888), **777**, p. 331.
- (23) E. DUCLAUX. — *Ann. Chim. Phys.* (1878), (5), **13**, p. 76.
- (24) A. DUPRÉ. — *Ann. Phys. Chim.* (4) **7**, p. 409 et **9**, p. 379.
- (25) A. DOGNOT et M. ABRIBAT. — *Bull. Soc. Chim. Biol.* (1941), **23**, p. 62.
- (26) E. FAHIR (Thèse). — *J. Chim. Phys.* (1930), **27**, p. 34.
- (27) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.
- (28) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 485.
- (29) J. W. GIBBS. — *Scientific Papers* **1**, 219-37.
- (30) L. GOUGEROT et A. DOGNOT. — *Bull. Chim. Biol.* (1941), **23**, p. 230.
- (31) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1929), **189**, p. 241.
- (32) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1938), **206**, p. 993.
- (33) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1939), **208**, p. 973.
- (34) J. GUASTALLA (Thèse). — *Imprimerie Nationale*, Paris, (1948).
- (35) P. LINA P. GUASTALLA. (Thèse).
- (36) J. GUASTALLA et J. MICHEL. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 379.
- (37) Wm. D. HARKINS et F. FOWKES. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1940), **62**, p. 3377.
- (38) Wm. D. HARKINS et E. K. FISCHER. — *J. Chem. Phys.* (1933), **1**, p. 852.
- (39) M. JOLY. — *J. de Phys.* (1937), **8**, p. 471.
- (40) M. JOLY. — *J. de Phys.* (1938), **9**, p. 345.
- (41) I. LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1917), **39**, p. 1848 et p. 1883.
- (42) I. LANGMUIR et V. J. SCHAEFFER. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 2400.
- (43) C. G. LYONS et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1929) **A. 124**, p. 344.
- (44) LECOMTE DU NOUY. — *J. Gen. Physiol.* (1919), **1**, p. 521.
- (45) A. MARCELIN (Thèse). — *Ann. de Phys.* (1925) (10), **4**, p. 459.
- (46) R. MÉRIGOUX (Thèse). — *Ed. de la Revue d'Optique Théor. et Instrumentale* (1938).
- (47) R. MÉRIGOUX et M. AUBRY. — *J. Chim. Phys.* (1933), **36**, p. 263.
- (48) L. MIBASHAN-SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 548.
- (49) J. L. A. MICHELI. — *Phil. Mag.* (1927), **3**, p. 895.
- (50) G. C. NUTTING et Wm. D. HARKINS. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1939), **61**, p. 1180.
- (51) Agnès POCKELS. — *Nature*. (1931), **43**, p. 437.
- (52) A. M. POSNER et A. E. ALEXANDER. — *Trans. Farad. Soc.* (1949), **45**, p. 651.
- (53) J. POURADIER (Thèse).
- (54) Lord RAYLEIGH. — *Phil. Mag.* (1899), **48**, p. 337.
- (55) H. L. ROSANO. — *Thèse, Imprimerie Nationale*, Paris (1953).
- (56) J. H. SCHULMAN et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1931), **A. 130**, p. 259.
- (57) J. H. SCHULMAN et T. TEORELL. — *Trans. Farad. Soc.* (1938), **34**, p. 1337.
- (58) R. K. SCHOFFIELD et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1925), **A. 109**, p. 57. (1926), **A. 110**, p. 167.
- (59) L. SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **233**, p. 135.
- (60) B. V. SZYSZKOWSKI. — *Zeits. Phys. Chem.* (1908), **64**, p. 385.
- (61) I. TRAUBE. — *Ann.* (1891), **265**, p. 27.
- (62) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **202**, p. 2134.
- (63) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **203**, p. 159.
- (64) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *J. Chim. Phys.* (1936), **33**, p. 742.
- (65) A. F. H. WARD et L. TORDAI. — *J. Chem. Phys.* (1946), **14**, p. 453.
- (66) A. F. H. WARD. — *Surface Chemistry*, Butterworth Sci. Publ., London (1949).
- (67) L. WILHELMY. — *Ann. Phys.* (1863), **119**, p. 177.

ADSORPTION DES SOLUTIONS D'ACIDE LAURIQUE

VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS

I. — ADSORPTION DES SOLUTIONS D'ACIDE LAURIQUE

1. Généralités.

L'adsorption de l'acide laurique dissous dans l'eau acidulée (HCl 0,07 N) a été étudiée par FRUMKIN (*), qui publia des courbes d'adsorption à 9°, 18° et 29° C. La tension superficielle était mesurée par la méthode de WILHELMY (23) à l'aide d'une plaque de verre. FRUMKIN remarqua que la tension superficielle d'équilibre n'est pas atteinte immédiatement. Il faut attendre assez longtemps pour que la quantité d'acide laurique nécessaire pour former la couche adsorbée diffuse jusqu'à la surface.

J'ai repris une série de mesures analogues sur des solutions d'acide laurique moins acidulées (HCl 0,01M).

2. Préparation des solutions d'acide laurique.

On pèse sur une microbalance (précision 0,003 mg) une très faible quantité d'acide laurique. La quantité pesée est dissoute dans 3/4 l (mesuré à 1 % près) d'eau acidulée (HCl 0,01 M) et agitée pendant des temps variant avec la quantité pesée (près de 24 h. pour des solutions proches de la saturation) (*).

Le domaine des solutions étudiées s'étend de 0,06 mg/l à la saturation (1,3 mg/l). L'erreur de

pesée (0,003 mg) représente donc 7 % pour les faibles concentrations et 0,3 % pour les solutions proches de la saturation. La concentration des solutions est donc connue avec une approximation pouvant varier de 8 à 1 %.

3. Résultats.

Nous avons vu (mémoire I) que la mesure tensiométrique de la pression superficielle exige deux séries de mesures de la tension superficielle : sur le solvant pur (eau acidulée HCl 0,01 M) et sur la solution portant à sa surface une couche superficielle d'adsorption.

Après nettoyage répété plusieurs fois, on plonge dans le liquide à étudier la lame de platine dépolie, mouillée préalablement dans de l'eau acidulée propre (*).

Comme FRUMKIN l'a déjà signalé, j'ai observé que la tension superficielle des solutions d'acide laurique évolue pour atteindre sa valeur d'équilibre. La figure 1 représente une série de courbes montrant la variation en fonction du temps de la pression superficielle de solutions de concentrations diverses. L'allure de toutes ces courbes est sensiblement la même, la concentration jouant essentiellement sur la lenteur du phénomène et sur la valeur finale d'équilibre (pression statique).

La courbe d'adsorption à $21^{\circ}\text{C} \pm 1$ (fig. 2, courbe I) est tracée en portant les pressions statiques en fonction du logarithme de la concentration des

(*) J'ai essayé de dissoudre l'acide laurique dans de l'eau acidulée chaude et j'ai obtenu des résultats très irréguliers.

(*) Précaution prise pour éviter que, dans le cas des solutions, la couche déjà adsorbée ne soit prélevée par la lame, qui ne serait plus mouillable.

solutions. La courbe II (fig. 2), est une courbe d'adsorption interpolée pour 20° C à partir des résultats de FRUMKIN.

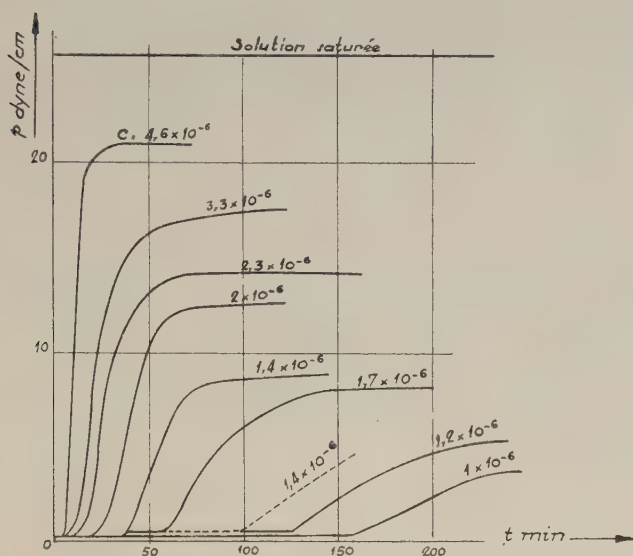


Fig. 1. — Adsorption de l'acide laurique (pression superficielle en fonction du temps). Solvant HCl 0,01 M ; 21° C $\pm$ 1 ; $[c] = \frac{\text{mole}}{1}$; ----- Résultat FRUMKIN.

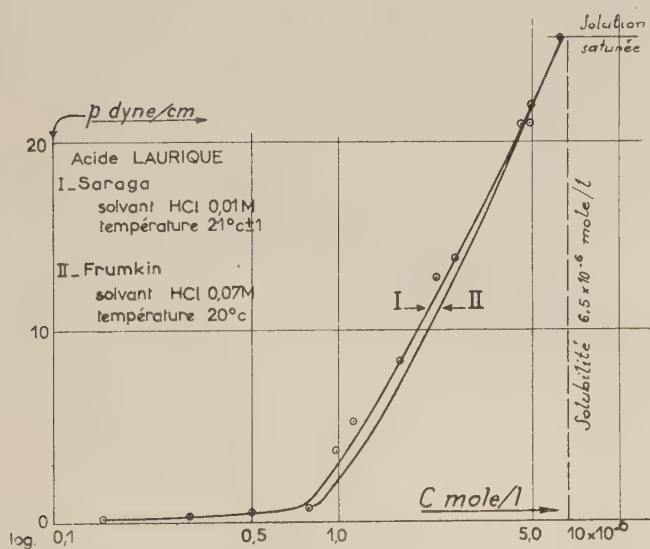


Fig. 2.

4. Adsorption sur la surface et les parois du récipient.

Les solutions d'acide laurique sont très diluées et l'adsorption, soit à la surface libre, soit sur les

parois du récipient, risque d'appauvrir la solution. J'ai essayé d'évaluer les erreurs que cet appauvrissement pouvait entraîner.

Surface libre. — Soit une solution de concentration égale à 12×10^{14} molécules/cm³, dont le volume est de 250 cm³ et la surface libre de 16 cm². La couche d'adsorption en équilibre avec une telle solution contient au moins (chap. II) $2,86 \times 10^{14}$ molécules/cm² soit sur toute la surface libre de 16 cm², $45,7 \times 10^{14}$ molécules. Cette quantité représente 1,5 % de la quantité totale d'acide laurique dissous dans la solution étudiée. L'erreur causée par l'appauvrissement est moindre que l'erreur de la pesée.

Surface du verre. — Soient deux solutions de concentration identique contenues dans deux récipients semblables. Augmentons dans l'un d'eux l'aire de contact solution-verre en introduisant des billes de verre. Après avoir abandonné les deux solutions pendant un certain temps dans des conditions identiques de température, déterminons leur nouvelle concentration en mesurant leur tension superficielle [dosage tensiométrique déjà utilisé par DONNAN et BARKER (8), TRILLAT et R. VAILLE (22)].

Les deux récipients (flacons à bouchon rodé) avaient une aire intérieure égale à 0,019 m².

L'aire totale des billes était de 0,13 m², soit 6,5 fois l'aire des parois du flacon en contact avec la solution. Chaque flacon contenait 250 cm³ de la même solution de concentration initiale égale à $9,0 \times 10^{14}$ molécules/cm³.

Après 48 heures (à 22° C) les pressions superficielles statiques furent de 7,6 dyne/cm pour la solution en contact avec les billes et de 9,0 dyne/cm pour le témoin, ce qui correspond bien à un appauvrissement par adsorption sur les billes. A l'aide de la courbe d'adsorption (fig. 2) la quantité d'acide laurique adsorbée qui correspond à une diminution de pression superficielle de 1,4 dyne/cm est évaluée à 0,01g soit $0,24 \times 10^{14}$ molécules/cm² (*).

Dans le cas du flacon qui a servi à la préparation des solutions (aire de contact 0,065 m²) la quantité adsorbée devrait alors être de $1,5 \times 10^{15}$ molécules.

Ajoutons l'appauvrissement à la surface de la solution à celui du verre, l'appauvrissement total, s'il était systématique, serait de 0,007 mg, supérieur à l'erreur de pesée ; il commence à être important (5 %) pour les solutions dont les concentrations sont inférieures à $0,6 \times 10^{-6}$ moles/l soit $3,6 \times 10^{14}$ molécules/cm³. Or, dans cette série de mesures le domaine de concentrations exploré se trouve entière-

(*) La concentration de la couche superficielle adsorbée sur le verre serait donc 11 fois plus faible que la concentration de la couche adsorbée à la surface libre de la même solution.

ment au-dessus de cette limite et nous pouvons négliger l'effet de l'adsorption sur les parois des récipients.

La difficulté de reproduire les mesures de tension superficielle de la couche d'adsorption d'une solution de faible concentration tient probablement à la lenteur d'établissement de l'équilibre, qui permet aux impuretés de l'eau de s'adsorber.

5. Solubilité d'une substance tensioactive.

L'étude de la courbe d'adsorption d'une substance tensioactive permet de déterminer sa solubilité. ADDISON⁽²⁾ s'est proposé de déterminer la solubilité de l'alcool décylque. Il a mesuré la tension superficielle d'une solution saturée en présence d'alcool décylque en excès, et cherché par extrapolation de la courbe d'adsorption la concentration de la solution de même tension superficielle que celle de la solution saturée. Or, la courbe d'adsorption est très aplatie dans le domaine des concentrations proches de la saturation, et l'extrapolation, telle qu'elle est proposée par ADDISON, risque de donner des résultats peu précis.

En traçant (fig. 2), la courbe d'adsorption en coordonnées semi-logarithmiques, la méthode d'extrapolation proposée par ADDISON devient plus précise. La solubilité de l'acide laurique ainsi trouvée est égale à 1,3 mg/l, soit $6,5 \times 10^{-6}$ moles par litre d'eau acidulée (HCl 0,01 M) à 21° C. Dans un solvant plus fortement acidulé (0,07 N) à 18° C, FRUMKIN⁽³⁾ trouve une solubilité d'environ $5,8 \times 10^{-6}$ moles/litre.

6. Adsorption en solution très diluée.

J'ai fait quelques essais à 20° C sur des solutions extrêmement diluées préparées à partir d'une solution mère saturée. Les mesures ont été faites avec un tensiomètre à lecture directe et très sensible (0,05 dyne/cm) à fil tendu et lame de platine. A ces concentrations, l'équilibre est atteint très vite (15 à 20 minutes). Les valeurs d'équilibre sont portées sur la figure 2. Elles correspondent à l'état gazeux de la couche adsorbée. Mais l'appareil de mesure très sensible n'était pas très fidèle.

II. — ADSORPTION ET VÉRIFICATION DE LA RELATION DE GIBBS

1. Forme approchée de l'équation de Gibbs.

La relation de GIBBS (mémoire I, 1, paragr. 2) qui permet de calculer l'adsorption Γ à partir d'une courbe d'adsorption s'écrit :

$$\Gamma = - \frac{1}{R T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T,P} \quad (\text{II}, 1)$$

Γ est ici l'adsorption *relative* [cf. (2)] du corps dissous. Pour des solutions très diluées Γ peut être confondu avec la concentration de cette substance dans la couche. Dans la formule ci-dessus, on remplace souvent l'activité par la concentration. Afin de voir dans quelles conditions cette approximation est légitime, introduisons le coefficient d'activité f :

$$\begin{aligned} \Gamma &= - \frac{1}{R T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c + \partial \ln f} \right)_{T,P} \\ &= - \frac{1}{R T} \left(\frac{\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c}}{1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c}} \right)_{T,P} \quad (\text{II}, 2) \end{aligned}$$

J'ai étudié ce que devient le terme $\partial \ln f / \partial \ln c$ dans le cas des solutions aqueuses de quelques substances non dissociées (par exemple, trois des premiers termes de la série des alcools saturés à chaîne normale : alcool méthylque, propylque et butylque) dont la solubilité décroît quand le poids moléculaire (*) augmente. Pour l'alcool en C_4 dans le domaine d'existence de la solution, (f supérieur à 1), ne varie que très peu avec la concentration de la solution. Admettre qu'il est constant conduit à une erreur de 8 % au maximum dans le cas de ce corps ; à une erreur plus grande pour l'alcool en C_8 et probablement inférieure pour les termes supérieurs et moins solubles de la série des alcools. On peut donc écrire approximativement :

$$\frac{\partial \ln f}{\partial \ln c} = 0$$

et considérer que les solutions sont *idéales*. L'équation de GIBBS prend alors la forme approchée :

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \gamma}{R T \partial \ln c} \right)_{T,P} = - \frac{c}{R T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_{T,P} \quad (\text{II}, 3)$$

2. Calcul de Γ à partir d'une courbe d'adsorption.

Si l'on connaît la courbe d'adsorption ($\Delta \gamma$ fonction de c), pour un corps répondant aux conditions de validité de la relation (II, 3) on peut calculer pour chaque valeur de γ la concentration superficielle en multipliant par c/RT la pente de la tangente à la courbe au point correspondant. Si la courbe d'adsorption est tracée en coordonnées semi-logarithmiques (fig. 2) Γ est simplement proportionnel à la pente de la tangente à la courbe.

3. Vérification de l'équation de Gibbs.

La vérification de l'équation de GIBBS exige deux séries d'expériences :

1. mesure de la tension superficielle des solutions pour toute une série de concentrations c , afin de

(*) Les coefficients d'activité de ces substances ont été mesurés par J. A. V. BUTLER, D. W. THOMSON, W. H. MACLENNAN⁽⁶⁾ par des déterminations de pression osmotique.

tracer la courbe d'adsorption $\gamma = \gamma(c)$ d'où l'on tire Γ_{calc} .

2. mesure directe de la concentration superficielle de la couche adsorbée Γ_{mes} .

La difficulté de ces expériences réside dans la mesure de la densité superficielle Γ_{mes} , qui porte, en général, sur une très faible quantité de matière. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour déterminer cette quantité aux divers types d'interfaces. Nous allons exposer brièvement celles qui ont été employées pour la surface liquide-air.

a) Méthode de DONNAN et BARKER ⁽⁸⁾.

On fait passer des bulles d'air de surface connue à travers une colonne contenant une solution de substance tensioactive (l'acide nonylique), et terminée par un vase collecteur. Les bulles, qui portent à leur surface la quantité adsorbée correspondant, en principe, à l'équilibre, viennent crever à la surface libre du vase collecteur, et apportent à la solution qu'il contient, la quantité de corps dissous dont la solution, dans la colonne, a été appauvrie par adsorption. Un dispositif tend à empêcher la diffusion en arrière des molécules entraînées; le dosage des solutions de la colonne ou du tube collecteur (fait par la mesure de sa tension superficielle par la méthode de la « goutte ») permet de déduire la quantité de substance entraînée par les bulles, c'est-à-dire la densité superficielle Γ_{mes} .

Les auteurs n'ont obtenu qu'un accord d'ordre de grandeur entre Γ_{calc} et Γ_{mes} . Si, à partir de ces valeurs, on calcule l'aire moléculaire σ on obtient :

$$\sigma_{\text{mes}} = 15,9 \text{ \AA}^2 \text{ et } \sigma_{\text{calc}} = 20,8 \text{ \AA}^2.$$

On remarquera que σ_{mes} est un peu plus petit que la section droite de la molécule.

Travail de Mc Bain et de ses collaborateurs. — MC BAIN et DAVIES ⁽¹³⁾ mesurent la densité superficielle Γ_{mes} pour des solutions d'alcool amylique et de para-toluidine par une méthode analogue à celle de DONNAN et BARKER ⁽⁸⁾.

Dans l'appareil de MC BAIN, les bulles, après avoir traversé une colonne très peu inclinée, sont expulsées de la solution et essorées dans un tube conçu à cet usage, avant d'être recueillies. Le liquide formé après disparition des bulles est dosé à l'interféromètre et la différence entre sa composition et celle de la solution d'origine donne l'adsorption Γ_{mes} . Celle-ci dépend de la forme des bulles (allongées ou aplaties) pendant leur essorage. On n'obtient une valeur constante pour Γ_{mes} que si les bulles sont aplaties. Mais cette valeur de Γ est plusieurs fois supérieure à celle que donne l'équation de GIBBS et la courbe d'adsorption. Les auteurs admettent que l'adsorption est plurimoléculaire alors que l'équation de

GIBBS ne permettrait de calculer l'adsorption Γ_{calc} que pour les couches monomoléculaires. Cette explication ne paraît pas valable car le raisonnement thermodynamique de GIBBS ne fait intervenir aucune considération moléculaire.

On peut faire à ce travail de MC BAIN des critiques d'ordre expérimental : la modification apportée par MC BAIN et DAVIES à l'appareil de DONNAN et BARKER (le tube T pour la séparation de la mousse) a pour résultat essentiel d'ajouter un effet supplémentaire; pendant l'essorage du liquide contenu entre les bulles, il se forme des lames liquides. Or des études récentes sur le moussage des solutions de savon [par exemple oléate de Na, M. RAISON ⁽²¹⁾], ont montré que l'essorage d'une lame épaisse se fait rapidement, mais qu'il se ralentit quand la lame s'amincit. On admet que la viscosité du liquide, contenu entre les deux parois de la lame est *supérieure* à celle de la solution, parce que la lame s'est enrichie en molécules de savon.

En rapprochant ces faits des expériences de MC BAIN et de ses collaborateurs, on voit que l'adsorption trouvée par leur méthode pourrait être différente de l'adsorption réelle qui a lieu à la surface des bulles tant qu'elles se trouvent à l'intérieur du liquide. Le désaccord entre l'expérience et la théorie serait donc dû ici aux difficultés d'ordre expérimental.

Citons encore le travail de BANCELIN ⁽⁴⁾ dont la méthode est analogue à celle de DONNAN et BARKER et dont les mesures d'adsorption d'un grand nombre de matières colorantes paraissent confirmer la relation de GIBBS, en dépit des difficultés expérimentales.

b) Méthode optique.

BOUHET ⁽⁶⁾ étudie la polarisation elliptique de la lumière réfléchiée par les surfaces du solvant pur et des solutions. Dans le cas des solutions de corps à adsorption positive (acide gras) l'ellipticité de la lumière polarisée est différente de celle de l'eau et varie avec la longueur de la chaîne paraffinique; les corps qui s'adsorbent négativement en surface : les sels comme NO_3Na , NO_3K , SO_4Na_2 , ne modifient pas cette ellipticité qui reste celle de l'eau, indépendamment de la nature de la substance dissoute. Il conclut qu'on doit trouver à la surface de la solution une couche d'eau sans sels. Cette étude présente donc une vérification qualitative de l'équation de GIBBS, dans ses deux conséquences : adsorption positive et adsorption négative.

c) Méthodes statiques de Mc Bain.

1. *Méthode du microtome.* [MC BAIN et HUMPHREYS ⁽¹⁵⁾.] Un dispositif porteur d'une lame, le microtome, racle très rapidement la tranche superficielle d'une solution sur une épaisseur de l'ordre

de 0,05 à 0,1 mm. Le liquide enlevé est entraîné à l'intérieur d'un cylindre qui se déplace avec le microtome. On dose à l'interféromètre ce liquide ainsi que la solution d'origine. De la différence entre les teneurs en corps dissous on déduit correctement l'adsorption Γ_{mes} .

Plusieurs solutions aqueuses montrant le phénomène d'adsorption positive (phénol, acide hydrocinnamique) ou d'adsorption négative (chlorure de sodium) ont été étudiées par MC BAIN et SWAIN (16). Ils constatent que, dans le cas de l'adsorption positive les valeurs de Γ_{calc} concordent assez bien avec la valeur moyenne de plusieurs Γ_{mes} , bien que leurs mesures soient difficilement reproductibles (souvent à $\pm 30\%$).

Quant à la vérification de l'équation de GIBBS dans des cas d'adsorption négative, on ne peut tirer de ces expériences aucune conclusion précise. Le signe de la valeur moyenne mesurée est correct, mais les auteurs obtiennent des valeurs tantôt positives, tantôt négatives, ce qui laisse subsister un doute sérieux.

2. Méthode interférométrique. [MC BAIN et FORD (14), MC BAIN et WOOD (17)].

On exploite l'énorme différence, qui s'établit entre les concentrations locales, en corps dissous, dans la région superficielle et dans le sein de la solution.

Les auteurs utilisent une cuve à deux cellules. Dans l'une, par rapport à son volume, le liquide qui peut s'y trouver a une grande surface adsorbante, dans l'autre cette surface est faible. On place la solution dans la première cellule, et dès que l'équilibre d'adsorption est atteint, un piston racle et pousse rapidement la tranche superficielle du liquide dans la deuxième cellule, où la couche adsorbée est comprimée. Après une attente qui permet à la couche comprimée de se dissoudre, on mesure par un dispositif interférométrique d'une grande précision, la différence de concentration entre la solution témoin (initiale) et la solution enrichie par la quantité raclée (sur la surface connue) par le piston.

Les auteurs s'arrangent pour qu'au moment de la compression la fuite en surface de la couche comprimée ou la perte par désorption soient aussi faibles que possible. Les valeurs ainsi trouvées pour Γ_{mes} de l'acide β -phényl-propionique en solution aqueuse concordent ($5,3 \times 10^{-8}$ g/cm²) avec celles obtenues au microtome ($5,2 \times 10^{-8}$ g/cm²). Pourtant MC BAIN et WOOD observent un désaccord entre la théorie et l'expérience pour l'acide laurylsulfonique : la courbe d'adsorption de cette substance présente un minimum, c'est-à-dire que l'adsorption s'annulerait avant de devenir négative.

Par contre, les deux méthodes statiques donnent toujours des adsorptions positives.

Cette forme de la courbe d'adsorption est probablement due à la présence d'impuretés tensioactives comme l'ont montré MILLS et SHEDLOWSKY (20), MILLS (19) et HUTCHINSON (11) (le dernier pour les solutions micellaires de laurylsulfate contenant de l'alcool octylique).

Bien que la méthode interférométrique et celle du microtome donnent des résultats qui concordent avec les Γ_{calc} , elles ont le défaut d'agiter la surface pendant la séparation de la couche superficielle de la solution ce qui risque de fournir des résultats d'adsorption systématiquement trop faibles.

d) Méthode radioactive.

DIXON, WEITH, ARGYLIE et SALLEY (7) suggèrent de marquer par un élément radioactif les molécules dissoutes et de compter celles qui s'adsorbent à l'aide d'un compteur GEIGER-MÜLLER. Cette méthode ne paraît pas avoir encore donné tout ce qu'on pourrait en attendre.

e) Méthode des couches insolubles.

ADAM (1) a été le premier à employer cette méthode (*). L'objet de son étude était l'acide laurique en solution aqueuse. Il n'a pas donné de détails sur la technique qu'il a utilisée pour tracer l'isotherme de la couche superficielle (**).

On peut cependant décrire comme suit sa méthode qui est, à certains détails techniques près, celle que j'ai employée moi-même.

On suppose avec LANGMUIR (12) que les couches adsorbées sont identiques aux couches d'étalement et que l'abaissement $\Delta\gamma$ de la tension superficielle de l'eau acidulée est égal à la pression superficielle p de la couche adsorbée ou étalée. On établit expérimentalement l'isotherme du film d'acide laurique (mémoire I), c'est-à-dire que l'on mesure les valeurs de $p = \Delta\gamma$ en fonction de l'aire moléculaire σ de la couche étalée. Cette isotherme nous permet d'obtenir la valeur de Γ par une simple mesure de p , c'est-à-dire de la tension superficielle γ . C'est cette valeur que nous appelons Γ_{mes} .

(*) Avant ADAM, FRUMKIN (9) avait envisagé la vérification de l'équation de GIBBS par une méthode analogue. FRUMKIN a mesuré très approximativement l'aire moléculaire de l'acide laurique étalé qu'il trouva comparable à l'aire moléculaire calculée pour la même substance adsorbée.

(**) Lors d'un échange de correspondance, le Pr. N. K. ADAM m'a dit que la méthode que j'ai moi-même utilisée (voir mémoire I) était assez semblable à la sienne. Il faut toutefois remarquer que l'appareil à lecture directe permet une étude plus précise des couches en cours d'évolution que l'appareil de zéro utilisé par ADAM. Nos résultats sont d'ailleurs très comparables (fig. 19, mémoire I).

III. — VÉRIFICATION DE L'ÉQUATION DE GIBBS (travail personnel)

1. Première méthode.

Calcul de Γ à partir de la courbe expérimentale d'adsorption ⁽¹⁸⁾.

D'après l'équation de GIBBS, la densité superficielle Γ_{calc} est proportionnelle à la pente de la tangente des courbes d'adsorption représentées en coordonnées semi-logarithmiques (voir chap. II). On en tire pour chaque concentration l'aire moléculaire $\sigma_{calc} = \frac{1}{N_a \Gamma_{calc}}$ (N_a = nombre d'AVOGADRO), et l'on trace ainsi l'isotherme calculée $\Delta\gamma = f(\sigma)$ (fig. 3) : courbes I et II. La courbe III représente l'isotherme d'étalement (Γ_{mes}).

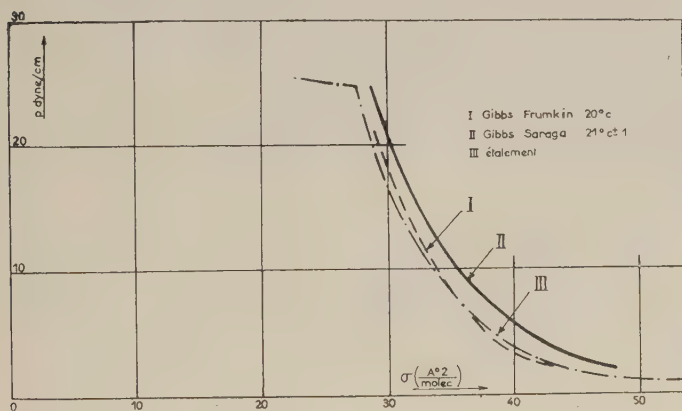


Fig. 3. — Isothermes de la couche d'adsorption et d'étalement de l'acide laurique.

Etant donné l'erreur importante que l'on peut faire sur les pentes des tangentes lors de la détermination de l'adsorption calculée, la concordance entre l'isotherme mesurée (Γ_{mes}) et les isothermes calculées (Γ_{calc}) est bonne. Les écarts ne dépassent pas 7 % ; cette précision, comparée à celle des autres méthodes (chap. II) apparaît comme très satisfaisante.

2. Méthodes par intégration de l'équation de Gibbs.

On peut essayer l'opération inverse qui consiste à intégrer l'équation de GIBBS en se servant d'une équation d'état de la couche superficielle établie expérimentalement (mémoire I fig. 19, courbe II). L'équation (III, 3 du mémoire I), peut être transformée et donner la pression p en fonction de la densité superficielle $\delta = 1/\sigma$ (en moles/cm²).

$$p = 265.000 \delta^{5/2} - 8.200 \delta^{3/2} + 400 \delta. \quad (III, 1)$$

Par ailleurs l'équation de GIBBS peut être mise sous la forme :

$$kT \ln \frac{c}{A} = \int_0^\Gamma \frac{1}{\delta} \frac{dp}{d\delta} d\delta \quad (III, 2)$$

où A est une constante d'intégration.

En remplaçant $dp/d\delta$ par la dérivée calculée d'après (III, 1) et en intégrant on obtient :

$$\log \frac{c}{A} = 1,105 \times 10^{-21} \delta^{3/2} - 6,15 \times 10^{-7} \delta^{1/2} + \log \delta. \quad (III, 3)$$

Si l'on élimine δ entre (III, 1) et (III, 3) on obtient p en fonction de c/A , c'est-à-dire la courbe théorique d'adsorption à une constante additive arbitraire près, $\log A$. Il faut que cette courbe théorique puisse par une translation, venir en coïncidence avec la courbe expérimentale. On en déduit alors la valeur de A . Les deux courbes coïncident effectivement à moins de 10 % près (fig. 4). On trouve $A = 540 \text{ cm}^2$.

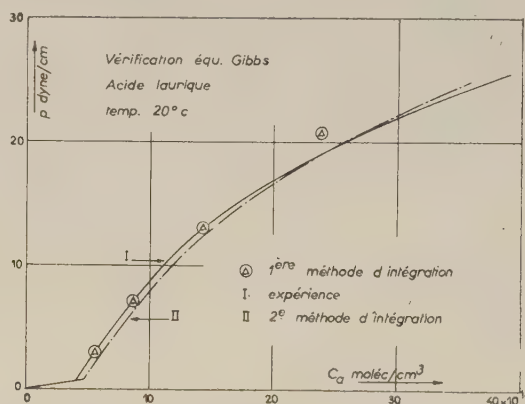


Fig. 4.

Une identification antérieure ⁽¹⁸⁾ faite à l'aide d'une isotherme légèrement différente (mémoire I, courbe I, fig. 19) et de la courbe d'adsorption de FRUMKIN ⁽⁹⁾ (courbe II, fig. 2), avait donné $A = 5,5 \times 10^{-3}$, avec les unités employées.

On peut opérer de manière un peu différente.

Ecrivons l'équation de GIBBS (II, 3) sous la forme :

$$\delta kT \times d \ln c = dp$$

(où c est la concentration exprimée en molécules par cm³) ou encore :

$$kT \frac{\delta}{c} dc = dp \quad (III, 4)$$

A condition de connaître la variation du rapport δ/c en fonction de la concentration c , l'intégration de

la dernière équation fournit directement la courbe d'adsorption :

$$p = k T \int_0^c \left(\frac{\delta}{c} \right) dc + cte \quad (\text{III, 5})$$

Calculons à l'aide de l'isotherme et des résultats sur l'adsorption le coefficient $K_d = c/\delta$ que j'appelle *coefficient de désorption* (*) et portons-le en fonction de la concentration de la solution (fig. 5). On consi-

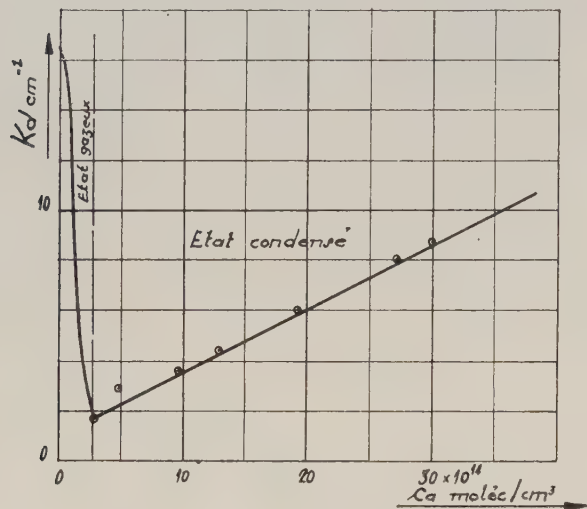


Fig. 5. — Coefficient de désorption (K_d) de l'acide laurique dans HCl 0,01M ; 20° C $\pm$ 1 ; (•) FRUMKIN ; — présent travail.

tate qu'à l'état condensé le coefficient de désorption K_d augmente linéairement en fonction de la concentration de la solution ; on peut exprimer cette propriété par la relation empirique :

$$K_d = (c/\delta) = 2,6 \cdot 10^{-5} c + 1 \quad (\text{III, 6})$$

Substituons cette équation dans la précédente, nous obtenons :

$$p = k T \int \frac{dc}{2,6 \cdot 10^{-5} c + 1} = \frac{k T}{2,6 \times 10^{-5}} \ln \frac{c}{\delta} + cte \quad (\text{III, 7})$$

Pour éliminer la constante d'intégration, j'ai choisi le point $p = 20$ dynes/cm, et j'ai obtenu la relation :

$$p = 20 + \ln \frac{(c/\delta)_p}{(c/\delta)_{20}} \quad (\text{III, 8})$$

Les relations (III, 6) et (III, 8) donnent p en fonction de c .

(*) On appelle coefficient d'adsorption le coefficient inverse $K_a = \frac{1}{K_d}$.

Sur la fig. 4 se trouve la courbe II ainsi calculée. Les écarts entre les adsorptions mesurées et calculées ici sont inférieurs aux écarts que l'on trouve dans la littérature et sont entièrement justifiés par les difficultés expérimentales.

Valeur du coefficient A pour la couche gazeuse.

A l'état gazeux le coefficient de désorption $K_d = \frac{c}{\delta}$ croît (fig. 5) quand la couche approche l'état de gaz parfait, et tend vers une limite.

En effet, si dans l'équation (III, 3) nous faisons tendre la densité superficielle vers zéro, du fait que nous arrivons à l'état de couche gazeuse parfaite, les puissances élevées de δ s'éliminent de l'équation d'état (mémoire I, eq. III, 3) et l'intégration de l'équation de GIBBS nous donne :

$$\log \frac{c}{A} = \log \delta \quad (\text{III, 9})$$

ou :

$$\left(\frac{c}{\delta} \right)_{c, \delta \rightarrow 0} = A \quad (\text{III, 10})$$

L'extrapolation (fig. 5) nous donne donc la valeur de A :

$$A = 17 \text{ cm}^{-1} (\pm 1)$$

Energie libre d'adsorption des acides gras.

LANGMUIR ⁽¹²⁾ a étudié l'équilibre d'adsorption des films « gazeux parfaits » des acides gras avec leurs solutions considérées comme idéales (voir mémoire I).

Soient A' la constante de cet équilibre, τ l'épaisseur de la couche adsorbée, δ la densité superficielle, c la concentration de la solution et λ l'énergie moléculaire d'adsorption, égale d'après LANGMUIR à la diminution de l'énergie potentielle d'une molécule lors de son adsorption.

$$A' = \frac{\delta}{\tau c} = \exp. \left(- \frac{\lambda}{k T} \right) \quad (\text{III, 11})$$

ou si l'on prend le logarithme :

$$\lambda = - k T \ln \frac{\delta}{c} + k T \ln \tau \quad (\text{III, 12})$$

LANGMUIR admet que l'épaisseur τ de la couche adsorbée est de l'ordre de grandeur de la longueur de la chaîne paraffinique de l'acide gras (il prend 6 Å). Il compare selon les données de SZYSZKOWSKI (voir mémoire I), les coefficients de l'équilibre d'adsorption (δ/c) pour deux termes successifs de la série homologue des acides gras à n et $n + 1$ groupes CH_2 , et calcule à l'aide de (III, 12) l'énergie d'adsorption d'un groupe CH_2 :

$$(\lambda_{\text{CH}_2}) = k T \ln \left(\frac{\delta}{c} \right)_{n+1} - k T \ln \left(\frac{\delta}{c} \right)_n \quad (\text{III, 13})$$

Il conclut de la discussion des données expérimentales, que λ_{CH_2} est une constante caractéristique du groupe CH_2 .

Exprimons dans l'équation (III, 12) qu'aux grandes dilutions, la couche adsorbée est un gaz parfait, c'est-à-dire que la loi de compression du film s'écrit :

$$p = kT\delta \quad (\text{III, 14})$$

éliminons δ de (III, 14) et (III, 12), il vient :

$$\lambda = kT \ln \frac{p}{c} + \text{cte} \quad (\text{III, 15})$$

J'ai porté (fig. 6 b) le logarithme du rapport (p/c) pour les films gazeux de plusieurs acides gras en fonction du nombre de carbones de l'acide. Les

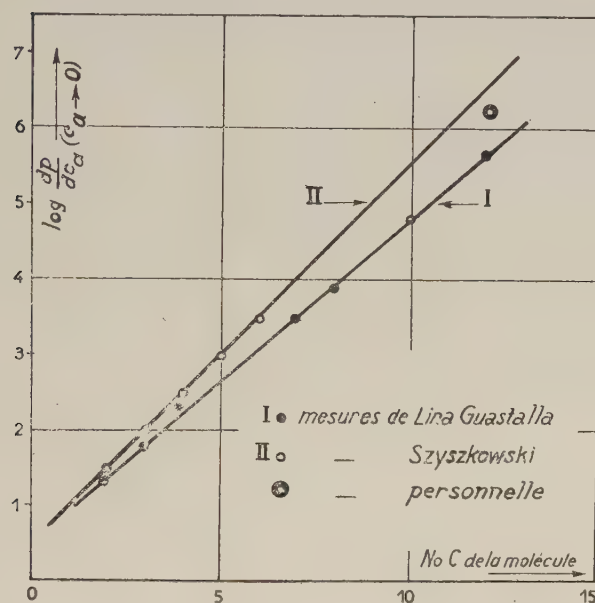


Fig. 6 a.

données pour les premiers acides jusqu'à l'acide caprique en C_6 sont recalculées avec d'autres unités, d'après les mesures de SZYSZKOWSKI. Les points correspondants à l'acide laurique sont calculés à l'aide de (III, 10) avec $A = ckT/p$; j'ai pris les deux valeurs de $A = 18$ et 16 cm^{-1} . La figure confirme la conclusion de LANGMUIR que l'énergie d'adsorption d'un acide gras à la surface d'une solution varie linéairement avec le nombre de groupes CH_2 dans la chaîne paraffinique, depuis l'acide acétique jusqu'à l'acide laurique (acide à 12 atomes de carbone). La diminution de l'énergie d'une molécule quand les groupes paraffiniques s'adsorbent est égale par

mole de CH_2 à 590 cal. Cette valeur est inférieure à celle (640 cal/mole CH_2) donnée par LANGMUIR dont le calcul était moins précis que le nôtre (*).

Loi de Traube-Langmuir

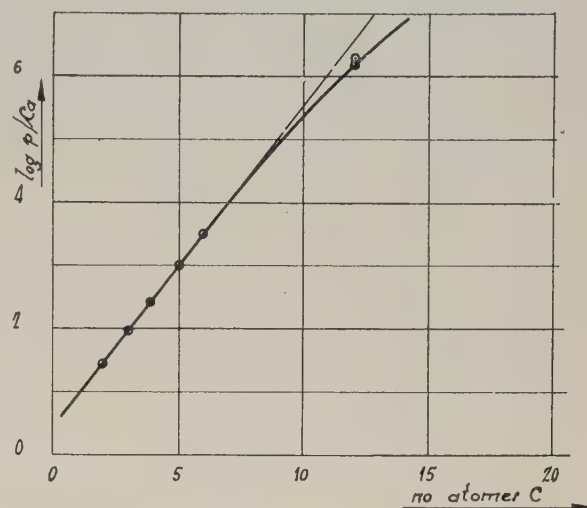


Fig. 6 b.

(*) Postérieurement à la soutenance de cette thèse, M^{me} LINA P. GUASTALLA a mesuré la tension superficielle de solutions aqueuses acidulées très diluées d'acide laurique. Elle avait fait auparavant une étude analogue des acides gras plus légers et plus solubles. A partir de ses propres résultats, M^{me} GUASTALLA (10), a pu tracer le logarithme du coefficient de TRAUBE (p/c) extrapolé aux dilutions extrêmes, en fonction du nombre de carbones de la molécules (fig. 6a). Ses points sont alignés (droite I) et la pente de la droite est égale à 2,6 différente de la valeur 3 obtenue auparavant par LANGMUIR (droite II, et aussi figure 6 b ci-dessus). Le résultat que j'ai obtenu moi-même est encadré par les droites I et II (fig. 6a).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. K. ADAM. — *Chem. Rev.* (1926), **3**, p. 172.
- (2) N. K. ADAM. — *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford University Press) (1941).
- (3) C. C. ADDISON. — *J. Chem. Soc.* (1946), p. 579.
- (4) BANCELIN. — *J. Chim. Phys.* (1925), **22**, p. 252.
- (5) CH. BOUHET (Thèse). — *Ann. Phys.* (1931) (10), **15**, p. 5.
- (6) J. A. V. BUTLER, D. W. THOMSON, W. H. MACLENNAN. — *J. Chem. Soc.* (1933), p. 674.
- (7) J. K. DIXON, A. J. WEITH jr., A. A. ARGYLIE et D. J. SALLEY. — *Nature* (1949), **163**, p. 845.
- (8) F. G. DONNAN et J. T. BARKER. — *Proc. Roy. Soc.* (1911), **A. 85**, p. 557.
- (9) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.

- (10) Lina P. GUASTALLA (à paraître dans le *Mémorial des Services Chimiques de l'État*).
- (11) E. HUTCHINSON. — *J. Coll. Sci.* (1948), **3**, p. 413.
- (12) I. LANGMUIR. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1917), **39**, p. 1848 et 1883.
- (13) J. W. MC BAIN et G. P. DAVIES. — *J. Amer. Chem. Soc.* 1927, **49**, p. 2230.
- (14) J. W. MC BAIN et T. F. FORD. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1936), **58**, p. 378.
- (15) J. W. MC BAIN et C. W. HUMPHREYS. — *J. Phys. Chem.* (1932), **36**, p. 300.
- (16) J. W. MC BAIN et R. C. SWAIN. — *Proc. Roy. Soc.* (1936), **A. 154**, p. 608.
- (17) J. W. MC BAIN et L. A. WOOD. — *Proc. Roy. Soc.* (1940), **A. 174**, p. 286.
- (18) L. MINASSIAN-SARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 822.
- (19) J. MILLS. — *J. Phys. Chem.* (1945), **49**, p. 71.
- (20) J. MILLS et L. SHEDLOWSKY. — *J. Phys. Chem.* (1944), **48**, p. 57.
- (21) M. RAISON. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ.* (1949), London.
- (22) J. J. TRILLAT et R. VAILLE. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **202**, p. 2134.
- (23) L. WILHELMY. — *Ann. Phys.* (1863), **119**, p. 177.

DÉSORPTION DES COUCHES MONOMOLÉCULAIRES

I. — INTRODUCTION

Les couches superficielles déposées à la surface d'un support liquide peuvent évoluer dans le temps en raison de leur solubilité et pour d'autres causes : réactions chimiques, transformations d'état superficiel, évaporation... etc. Il est commode, pour étudier de telles évolutions, de maintenir constante la pression de la couche à l'aide d'un barostat superficiel. L'aire du film varie en fonction du temps.

Le premier type de barostat superficiel était « à piston d'huile ». MARCELIN ⁽²⁰⁾ CARRY et RIDEAL ⁽⁷⁾ avaient montré que la pression d'une couche d'étalement en équilibre avec une goutte ou un cristal est indépendante de l'aire de la couche. Au moyen d'un fil de soie vaseliné K. BLODGETT ⁽⁴⁾ divisa une surface liquide en deux compartiments :

1. le corps de pompe bidimensionnel contenant une goutte d'acide oléique ;
2. le compartiment du film.

Si la pression diminue dans 2, il y a déséquilibre, le fil de séparation se déplace poussé par la pression de saturation. La surface du compartiment 2 diminue ainsi jusqu'à ce que l'équilibre de pression se rétablisse.

Par ailleurs, LANGMUIR et SCHAEFFER ⁽¹⁸⁾ ont décrit un barostat superficiel à contact électrique réglable adapté au manomètre de LANGMUIR-ADAM à fil de torsion.

Les travaux sur la désorption, antérieurs à celui qu'on expose ici, ont été faits à l'aide de barostats superficiels moins perfectionnés. Ainsi LYONS et RIDEAL ⁽¹⁹⁾ se servaient d'un manomètre superficiel de zéro réglé à la main. Ils ont étudié la cinétique de l'évolution de l'acide palmitique étalé sur

un support alcalin. L'évolution s'arrête après une réduction de 50 % de l'aire de la couche initiale. Ces auteurs supposent, peut-être un peu hâtivement, qu'outre une faible désorption, il y a formation en surface d'un double feuillet de savon acide.

SCHULMAN et STENHAGEN ⁽²⁶⁾ ont décrit un manomètre superficiel du type LANGMUIR transformé en barostat superficiel automatique, réglable au moyen de pistons d'huile. Ils faisaient des mesures sur la cinétique de la formation des « mixtes superficiels », par adsorption et rétention de molécules solubles dans une couche insoluble étalée à la surface de la solution.

ADDISON et HUTCHINSON ⁽²⁾ ont étudié la désorption des couches superficielles d'alcool décylque maintenues à aire constante à la surface de l'eau pure ou de ses solutions aqueuses. Ces auteurs comprimaient ou détendaient brusquement une couche adsorbée à la surface d'une solution et mesuraient ensuite la tension superficielle en fonction du temps.

Les « compressions » se faisaient en transvasant rapidement la solution d'un flacon (où la surface du liquide était grande) dans une cuve de petite surface. Pour décompresser on reculait une barrière limitant la surface en équilibre d'adsorption. Ces auteurs remarquèrent que la vitesse de désorption ainsi mesurée augmentait rapidement et que la vitesse d'adsorption *diminuait* lentement quand on élevait la température. Ils observèrent aussi une dissymétrie entre les deux processus à toutes les températures, sauf à l'une d'elles où les vitesses s'égalisent : aux basses températures c'est la désorption qui serait plus lente, aux températures élevées l'adsorption. Pour expliquer cette différence entre les deux phénomènes, ADDISON et HUTCHINSON furent conduits à admettre l'existence d'une barrière de potentiel à la désorption.

Nous pouvons remarquer que la dissymétrie des conditions expérimentales où travaillèrent ces auteurs peut suffire à expliquer la dissymétrie des effets observés.

Nous ne comprenons pas d'ailleurs comment une barrière de potentiel pourrait rendre compte de ces phénomènes, notamment de la *décroissance* de la vitesse d'adsorption quand la température s'élève (*).

Pour ma part, j'ai cherché les lois de la désorption des couches superficielles maintenues sous pression constante. J'ai ensuite étudié l'influence du pH et celle de la température sur la désorption. Enfin, j'ai proposé une interprétation de ce phénomène.

II. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. COURBE DE DÉSORPTION

Un dispositif automatique et réglable adapté au manomètre superficiel à suspension pendulaire de J. GUASTALLA ⁽¹⁾ a transformé cet appareil en *barostat superficiel*.

Un fil de platine très fin est fixé à la pièce pendulaire S (fig. 1) du manomètre. L'extrémité A de ce fil plonge légèrement dans une rigole C contenant du mercure. L'autre extrémité B peut, si la pièce pendulaire revient vers sa position d'équilibre après

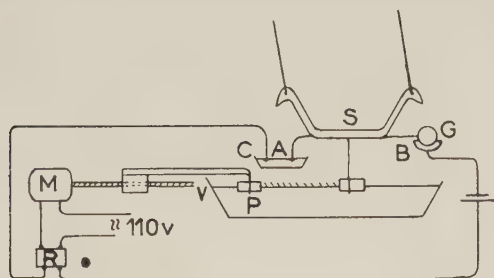


Fig. 1. — Schéma du barostat superficiel.

avoir été écartée par la pression du film, venir en contact avec une gouttelette G de mercure et assurer (par l'intermédiaire de la rigole C) la fermeture d'un circuit électrique lorsque le film se trouve sous la pression voulue. Si la pression s'abaisse, le contact

(*) Des expériences que j'ai faites (ces expériences ne sont pas décrites dans le présent exposé et n'ont pas encore été publiées en détail), dans des conditions d'adsorption et de désorption symétriques, ont montré que les phénomènes sont symétriques. Cependant, comme ces expériences ont porté sur l'acide laurique, substance différente de l'alcool décylque étudié par ADDISON et HUTCHINSON, il faudrait peut être les refaire sur des solutions de cette dernière substance.

se rompt. Un relais R actionne le moteur M qui entraîne le piston P et le film est comprimé jusqu'à sa pression initiale. La pièce métallique évidée qui porte la gouttelette de mercure G peut être déplacée horizontalement à l'aide d'une tige filetée ; on peut donc (en s'aidant de la position du spot sur l'échelle) en régler la position de façon à maintenir automatiquement le film étalé à la pression superficielle que l'on désire. J'ai obtenu, dans les meilleures conditions de propreté du mercure et du platine, une pression constante à 0,1 dyne/cm près (*).

Dans une première série de mesures, afin d'éliminer tout phénomène étranger à la désorption elle-même (dissociation en ions ou association), j'ai étudié la désorption de l'acide laurique étalé sur un support acidulé (HCl 0,01 M), où il se trouve à l'état non dissocié.

L'acide laurique est étalé, à partir d'une solution dans l'éther de pétrole, sous une pression de 0,6 à 0,8 dyne/cm. On comprime à la pression choisie et l'on suit en fonction du temps la diminution de l'aire S du film.

Soit t_e le temps compté depuis l'étalement de la première goutte et t_c le temps compté depuis la fin de la compression (entre ces deux temps s'écoulent en général 30 à 45 secondes).

Pour des raisons que j'exposerai plus loin, j'ai porté le logarithme de l'aire S du film en fonction du temps t_c ; j'appellerai la courbe ainsi obtenue en fonction du temps *courbe de désorption* (**) (fig. 2).

Après une période d'environ 15 ou 20 minutes, où la courbe logarithmique descend de moins en moins vite (tronçon AB), elle devient une droite inclinée (BC).

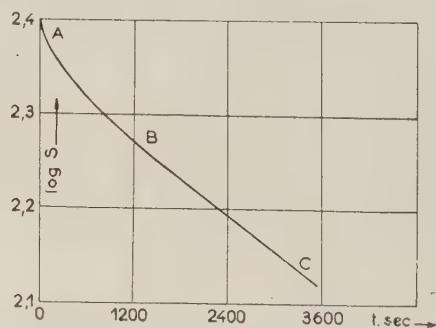


Fig. 2. — Désorption à pression constante de l'acide laurique ; $p = 7,1$ dyne/cm ; 19°C ; support HCl 0,01M.

(*) Le mercure de la rigole et de la gouttelette doit être renouvelé et nettoyé avant chaque expérience.

(**) Avant ce travail, une série de courbes de désorption de l'acide laurique étalé sur HCl 0,01 N avait été faite par M^{lle} RAISON et R. MATALON. Leurs résultats n'ont pas été publiés.

Pour la deuxième partie du phénomène, on peut donc écrire :

$$\ln S = Cte - k_p t \quad (\text{II}, 4)$$

L'expérience dure 50 à 60 minutes. Au bout de ce temps, l'aire finale n'est, pour les pressions élevées, qu'environ 30 % de l'aire initiale, 60 % pour les pressions plus faibles.

III. — FACTEURS POUVANT MODIFIER LA DÉSORPTION

J'ai fait divers essais afin de mettre en évidence les facteurs susceptibles d'influencer le phénomène.

a) *Perte de molécules par glissement sous le cadre.* Cet effet serait proportionnel au périmètre du film. J'ai doublé ce périmètre en plaçant, debout sur le fond de la cuve, dans le compartiment de la couche, des lamelles verticales de mica paraffiné (fig. 3).

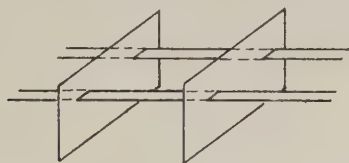


Fig. 3.

Le périmètre du cadre était de 58 cm et celui des plaques de mica de 54 cm. Dans la limite des erreurs expérimentales, les courbes de désorption n'ont pas été modifiées.

b) *Adsorption dans le compartiment vide.* Après que les molécules ont passé dans le support par dissolution, elles peuvent s'adsorber, par exemple dans le compartiment sans film (fig. 1). A la fin d'une expérience de 50-60 minutes, j'y ai trouvé une pression d'environ 0,3 dyne. La fig. 5 montre que cette cause d'erreur est négligeable.

c) *Enrichissement du support.* Une série de désorptions effectuées sur le même support pourrait, en

raison de l'enrichissement du milieu, provoquer une diminution de la vitesse du processus à la fin d'une série d'expériences.

En général, un même liquide servait, après nettoyage de sa surface, à plusieurs expériences de désorption chacune à pression constante. Mais cette pression augmentait toujours d'une expérience à la suivante. Le tableau I se rapporte à une série de quatre expériences ; solution étalée : conc. 2,5 g/l, volume du support 1750 cm³; température 19° C. M représente le nombre de molécules désorbées pendant la durée totale de l'expérience, c_{supp} la concentration de ces molécules diffusées dans le support, c_a la concentration d'équilibre de GIBBS correspondant à la pression p de l'expérience.

On voit qu'avec cette technique on peut admettre que la désorption se fait dans le support pur. L'erreur ne dépasse pas 3 %.

IV. — INFLUENCE DE LA PRESSION DU FILM SUR LA DÉSORPTION A PRESSION CONSTANTE (29)

J'ai fait une série de désorptions de couches d'acide laurique étalées sur HCl 0,01 M à 18-20° C et maintenues à différentes pressions (1 à 20 dyne/cm). La figure 4 donne des exemples de courbes de désorption à 3,3 ; 7,1 et 12,9 dyne/cm.

L'allure reste la même à toutes les pressions, mais plus la pression est élevée plus la désorption est rapide.

Prenons comme mesure de la vitesse du phénomène — $(d \ln S/dt)$, pente de la partie rectiligne de la courbe (BC, fig. 2), et portons la valeur de cette pente en fonction de la

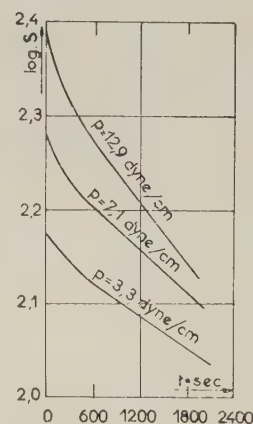


Fig 4. — Désorption à pression constante. Acide laurique support HCl 0,01 M ; température 19° C.

TABEAU I

p dyne/cm	Vol. étalé mm ³	$k_p \times 10^4$ sec ⁻¹	$M \times 10^{-15}$	$c_{\text{supp}} \times 10^{-13}$		$c_a \times 10^{-13}$	c_{supp}/c_a	
				$t = 0$	$t = \infty$		$t = 0$	$t = \infty$
2,0	3,0	1,23	1,71	000	0,98	60	0	0,016
5,9	4,5	1,01	1,40	0,98	1,78	96	0,01	0,02
11,0	6,0	1,96	2,46	1,8	3,18	145	0,012	0,02
20,1	12,0	3,94	6,80	3,2	7,08	270	0,012	0,03

pression (fig. 5 courbe B). Aux valeurs inférieures à 6 dyne/cm, la pression a peu d'influence sur la vitesse du phénomène ainsi définie. Mais celle-ci augmente de plus en plus quand on dépasse cette valeur.

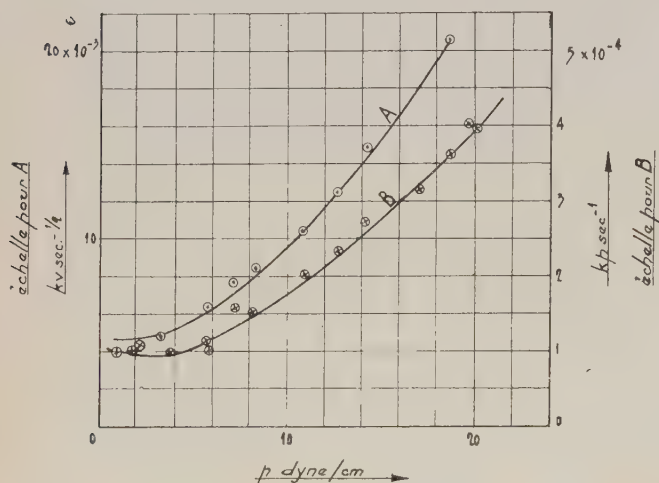


Fig. 5. — Influence de la pression superficielle sur la désorption de l'acide laurique à pression constante ; support HCl 0,01M ; 19,5° C $\pm$ 0,5.

V. — SENS PHYSIQUE DES COURBES DE DÉSORPTION ⁽¹³⁾

Calculons le nombre de molécules qui désorbent (passent vers le support liquide) par unité de surface et de temps (c'est-à-dire le débit moléculaire superficiel φ).

Soient N le nombre de molécules occupant l'aire S, σ l'aire moléculaire, et δ la densité superficielle : $\sigma = 1/\delta$, $S = \sigma N$, le débit moléculaire s'écrit :

$$\varphi(t) = - \frac{1}{S} \frac{dN}{dt} \quad (V, 1)$$

La pente de la tangente à la courbe de désorption (éq. II, 1) à pression p et température T constantes (c'est-à-dire à σ constant) sera :

$$k(t) = - \frac{d \ln S}{dt} = - \sigma \frac{dN}{S dt} \quad (V, 2)$$

De (V, 1) et (V, 2) on tire :

$$k(t) = \sigma \varphi(t) = \frac{\varphi(t)}{\delta} \quad (V, 3)$$

On voit que la pente changée de signe de la tangente à la courbe de désorption est, au facteur constant σ près, proportionnelle au débit moléculaire.

Dans la partie linéaire de la courbe de désorption, on a :

$$\ln S = - k_p t + \text{Cte} \quad (V, 4)$$

et :

$$\varphi = k_p \delta = \text{cte} \quad (V, 5)$$

L'intégration de l'équation (V, 1) nous donne en tenant compte de (V, 2) :

$$\ln (S/S_0) = - \int_0^t \varphi(t) dt = - \sigma M \quad (V, 6)$$

où :

$$M = \int_0^t \varphi(t) dt. \quad (V, 7)$$

est le nombre de molécules ayant quitté l'unité de surface depuis le début du phénomène.

On peut écrire aussi :

$$\ln S(t) = \ln S_0 - \sigma M \quad (V, 8)$$

Les ordonnées de la courbe de désorption (telle que je l'ai définie et tracée) représentent à une constante près le produit par l'aire moléculaire du nombre M de molécules ayant traversé 1 cm² de surface depuis le début de l'expérience.

L'examen de la courbe (fig. 2) montre que la désorption commence par un régime variable (débit décroissant, partie arrondie AB) et continue par un régime permanent (débit constant, partie BC rectiligne).

VI. — INTERPRÉTATION. RAPPEL DE QUELQUES QUESTIONS GÉNÉRALES

On ne saurait traiter *a priori* la désorption des films aux surfaces liquides comme un phénomène localisé à la surface, dont la vitesse serait déterminée uniquement par l'état des molécules dans la couche.

On peut supposer qu'après avoir quitté le film, les molécules désorbées s'accumulent provisoirement au voisinage de celui-ci avant de se répartir dans toute la masse du support liquide. Ce processus est déterminé par l'état d'agitation du support : lorsque le liquide est parfaitement calme, il s'agit d'une diffusion ; s'il est agité, les tourbillons peuvent entraîner les molécules désorbées sauf au voisinage de la surface où l'agitation peut être atténuée par frottement (action mécanique).

J'ai tenté d'interpréter le phénomène de désorption en tenant compte : 1. de l'état des molécules dans le film et en solution (équilibre d'adsorption) (voir étude précédente) ; 2. de l'état d'agitation du liquide support dans son sein et dans la zone superficielle ; 3. des processus de transport des molécules, qui dépendent du mouvement du liquide dans ces deux régions.

Mais avant d'entrer dans les détails de l'interprétation, je crois utile de rappeler sommairement quelques notions connues concernant la diffusion de la convection.

a) *Courants de convection.* Des échanges de chaleur sont à l'origine de ces courants. Si l'on maintient la face inférieure d'une nappe liquide à une température θ_i plus élevée que la température θ_s de la face supérieure, le débit de chaleur traversant la nappe dépend de la viscosité du liquide, de son épaisseur et de la différence de température ($\theta_i - \theta_s$). Si cette différence et l'épaisseur de la nappe sont assez faibles et si la viscosité est assez élevée, nous avons affaire à une *conduction* de chaleur à travers un liquide immobile. Mais si l'on augmente la différence de température ($\theta_i - \theta_s$), à partir d'une valeur critique des courants de convection naissent spontanément dans la masse et la chaleur est alors transmise à la fois par conduction et par convection. Ces courants de convection sont connus depuis Lord RAYLEIGH ⁽²⁴⁾ et BÉNARD ⁽³⁾.

Si l'on dépasse certaines limites de gradients de température et d'épaisseur de la nappe, les courants deviennent très forts et la transmission de la chaleur se fait en régime turbulent.

BÉNARD employa plusieurs techniques pour étudier la forme des courants de convection dans une nappe de palmitate de cétyle fondu. Il prépara une suspension très diluée de poudres légères (lycopode, gris d'acier ou poudre d'aluminium) et suivit par transparence au microscope, les trajectoires de ces particules. Il remarqua que, si l'épaisseur de la nappe ou la différence de température *n'étaient pas trop grandes*, les courants de convection étaient constitués de tourbillons ou filets de liquide chaud qui remontaient, se refroidissaient à la surface et redescendaient en revenant au point de départ. Ces courants tourbillonnaires sont reproductibles et stables grâce à la viscosité.

Au sein du liquide, le long des filets ascendants ou descendants, il existe des gradients de température orientés vers le haut ou vers le bas. SCHMIDT et MILVERTON ⁽²⁵⁾ utilisèrent une méthode réfractométrique pour l'étude des gradients de température en vue de se renseigner sur les courants tourbillonnaires dans une nappe liquide contenue entre deux plaques solides et chauffée par la face inférieure. Leurs expériences vérifient l'existence du mouvement cellulaire et la théorie de ce mouvement : pour un liquide donné, la différence critique de température ($\theta_i - \theta_s$)_c, qui marque le début des courants de convection dans une nappe liquide au repos à l'origine, dépend de la viscosité du liquide et varie très rapidement avec l'épaisseur de la nappe (comme le cube de celle-ci). Par exemple, pour une nappe d'épaisseur égale à 1 cm ($\theta_i - \theta_s$)_c est de l'ordre de 1° C. Théoriquement dans une nappe liquide limitée inférieurement seulement, des courants de convection peuvent apparaître pour des différences ($\theta_i - \theta_s$)_c plus faible que dans le cas précédent.

b) *Action mécanique des couches superficielles.* Citons une étude systématique de l'action mécanique de la couche sur le support liquide, faite par R. MÉRIGOUX ⁽²²⁾.

On fait ruisseler de l'eau le long d'une plaque en verre dans une cuve. Si l'on étale de l'acide oléique à la surface de l'eau dans la cuve, on remarque un épaississement de la nappe près de la base, la hauteur du bourrelet augmentant quand on diminue la vitesse du liquide ou quand on augmente la pression de la couche. Par un procédé de talquage, MÉRIGOUX s'est aperçu que le bourrelet porte à sa surface une couche condensée, tandis que la partie mince de la nappe ruisselante serait couverte d'une couche à l'état gazeux. Il a expliqué la formation du bourrelet à la base de la nappe ruisselante en s'aidant de l'hypothèse de LANDT et VOLMER ⁽¹⁷⁾ selon laquelle un liquide en écoulement frotte contre un film immobile comme si ce dernier était une plaque solide (frottement sans glissement).

Le mouvement du liquide est ainsi arrêté dans le voisinage immédiat de la couche et un régime de vitesses s'établit à partir de ce plan. Dans le cas des expériences de MÉRIGOUX il n'y a pas de tourbillons dans la nappe : l'écoulement est laminaire. Mais du fait de l'existence du régime des vitesses, il résulte, en présence de la couche, une diminution de la vitesse moyenne d'écoulement de l'eau. Comme le débit doit être le même en tout point de la nappe, la diminution de vitesse en un point se traduit par une augmentation de la section, c'est-à-dire de l'épaisseur de la nappe, ce qui explique la formation du bourrelet. Selon MÉRIGOUX, le bourrelet dépend de la présence d'un film condensé à sa surface.

SCHULMAN et TEORELL ⁽²⁷⁾ observèrent qu'une couche d'acide oléique entraîne dans son mouvement, par frottement, une partie du support liquide sous-jacent. Ils en conclurent qu'il existe, solidement liée à la couche superficielle, une couche d'eau dont l'épaisseur, qui serait de l'ordre du dixième de millimètre, varie en fonction de la viscosité du milieu. Mais on peut contester leurs résultats, leur interprétation étant fondée sur des hypothèses incomplètes qui en particulier ne tiennent pas compte du régime des vitesses dans le liquide sous-jacent.

c) *Diffusion dans une tranche liquide (*)*. Soit une tranche liquide limitée par deux plans parallèles infinis distants de ϵ . Choisissons comme origine des abscisses x l'un de ces plans. Tout d'abord le liquide est pur. A un moment donné, que nous

(*) Ces questions mathématiques sont traitées d'une manière détaillée dans : J. DUCLAUX ⁽⁸⁾, Diffusion dans les liquides, *Act. Sci. Ind.* Hermann, Paris (1936) et H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER ⁽⁶⁾, Oxford, Univ. Press, (1947).

prendrons comme origine des temps ($t = 0$), on met la surface $x = 0$ de la tranche au contact d'un réservoir R_1 contenant des molécules solubles pouvant diffuser dans le liquide, et sa surface $x = \varepsilon$ au contact d'un réservoir R_2 , contenant le solvant pur (concentration nulle).

Supposons que grâce à un dispositif spécial, les concentrations dans R_1 et R_2 soient maintenues constantes. Nous pouvons admettre que, dès l'origine des temps, un certain nombre de molécules remplissent une région extrêmement étroite au voisinage du plan $x = 0$, formant une solution de concentration c_0 . A partir de ce moment, chaque fois qu'une molécule quitte la surface pour diffuser, presque en même temps, une autre molécule quitte le réservoir pour prendre sa place. Ainsi la concentration c_0 garde une valeur constante. A la surface $x = \varepsilon$, le réservoir R_2 enlève au liquide toute molécule qui s'y présente et maintient ainsi en cette surface une concentration nulle.

Les conditions aux limites s'écrivent donc :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \begin{array}{l} x = 0 \\ x > 0 \end{array} & \begin{array}{l} c = c_0 \\ c = 0 \end{array} \\ t > 0 & \begin{array}{l} x = 0 \\ x = \varepsilon \end{array} & \begin{array}{l} c = c_0 \\ c = 0 \end{array} \end{array} \quad (\text{VI, 4})$$

A l'intérieur du liquide, la diffusion fait croître la concentration c des molécules. On peut se servir de la théorie de FICK-FOURIER pour exprimer la variation de la concentration instantanée en un point donné en fonction du temps.

Cette théorie admet que le débit de diffusion Φ est proportionnel au gradient de concentration et à la constante de diffusion D :

$$\Phi = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x, t}$$

Pour la variation avec le temps de la concentration en un point du liquide, on en déduit l'équation connue (à une dimension) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad x > 0 \quad t > 0 \quad (\text{VI, 2})$$

dont la solution avec les conditions aux limites (VI, 4) s'écrit :

$$c(x, t) = c_0 \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right) - 2 \frac{c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{\varepsilon} \exp - \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \quad (\text{VI, 3})$$

De (VI, 2) on déduit l'expression connue du débit superficiel $\Phi(t)$

$$\Phi(t) = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{D c_0}{\varepsilon} + 2 \frac{c_0}{\varepsilon} D \sum_{n=1}^{\infty} \exp - \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \quad (\text{VI, 4})$$

Ecrivons l'expression du débit sous la forme équivalente :

$$\Phi(t) = c_0 (D/\varepsilon) \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \exp \left[- \frac{n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] \quad (\text{VI, 5})$$

Au début d'une expérience, $t \ll (\varepsilon^2/\pi^2 D)$ les termes de la série sont si serrés que l'on peut la confondre avec une intégrale :

$$\begin{aligned} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \exp \left[- n^2 \frac{\pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- n^2 \frac{\pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] dn \\ &= \frac{\varepsilon}{\pi \sqrt{D t}} \times \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (\text{VI, 6})$$

Substituant ce résultat dans (VI, 5), on obtient pour le débit la même expression que dans le cas d'un milieu infini au repos :

$$\Phi(t) = \frac{c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (\text{VI, 7})$$

En effet, tant que les molécules n'ont pas franchi le plan délimitant le liquide en ε les conditions en cette limite ne se font pas sentir et les lois de la diffusion sont celles qui seraient valables pour un milieu infini au repos. Le régime de diffusion où le débit varie en fonction du temps est appelé *régime variable*.

Pour les temps très longs ($t \gg \frac{\varepsilon^2}{\pi^2 D}$), les exponentielles de la série deviennent négligeables par rapport au premier terme de l'équation (VI, 4) et le débit devient (*) :

$$\Phi = \frac{c_0 D}{\varepsilon} \quad (\text{VI, 8})$$

Il est indépendant du temps. Il est le même en tout point du liquide : le régime de diffusion est *permanent* ; le nombre de molécules pénétrant par la face en $x = 0$ est égal au nombre de molécules qui quittent la tranche liquide par le plan $x = \varepsilon$. Leur nombre accumulé dans la tranche liquide est *stationnaire* et l'équation (VI, 8) montre que le gradient de concentration c_0/ε est *uniforme* et *indépendant* du temps.

Le nombre de molécules M qui diffuse en régime permanent à travers le liquide pendant un temps t s'écrit :

$$M = c_0 \frac{D}{\varepsilon} t \quad (\text{VI, 9})$$

(*) Pour arriver à ce résultat d'une manière moins générale, il suffit d'ajouter aux conditions aux limites, la condition d'une distribution constante (*stationnaire*) des concentrations dans le liquide c'est-à-dire ($dc/dt = 0$). L'équation (VI, 2) s'intègre alors facilement et donne :

$$= c_0 \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right).$$

Si l'on tient compte du régime variable depuis le début de l'expérience, le nombre M de molécules ayant diffusé à travers la tranche liquide s'obtient par intégration de (VI, 4) :

$$M = c_0 \frac{D}{\varepsilon} t - 2 c_0 \frac{\varepsilon}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[\frac{-n^2 \pi^2 D t}{\varepsilon^2} \right] + \frac{c_0 \varepsilon}{3} \quad (\text{VI, 10})$$

VII. — INTERPRÉTATION. DISCUSSION ⁽¹³⁾ ⁽²⁸⁾

Tentons d'analyser le phénomène de désorption.

Imaginons le film monomoléculaire F couvrant le support liquide (fig. 6), le plan de séparation (YZ) étant pris comme origine ($x = 0$). La diminution d'aire de la couche (désorption) est le résultat de deux processus consécutifs : dissolution d'une molécule superficielle du film (A) dans la zone du support liquide immédiatement sous-jacente (B) ; diffusion dans le support (passage de B en C par exemple).

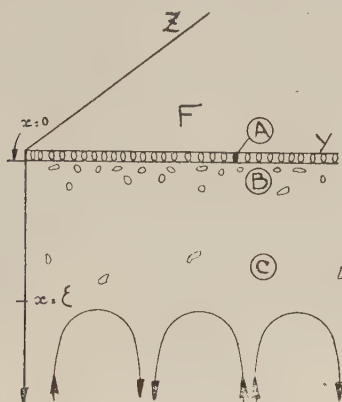


Fig. 6.

Trois hypothèses sont possibles :

1. Les molécules du film F , pour entrer en solution (position B), auraient à surmonter une barrière de potentiel assez élevée. Arrivées en B , elles pourraient soit revenir s'adsorber dans le film F en repassant la barrière de potentiel, soit diffuser (vers C). Si la barrière est assez élevée, la probabilité de diffusion est plus grande que la probabilité de réadsorption. Ce serait alors la vitesse de dissolution, beaucoup plus lente que celle de diffusion à cause de la barrière de potentiel, qui régirait le phénomène de désorption.

2. La vitesse de dissolution serait grande par rapport à celle de diffusion, en d'autres termes le passage des molécules du film F en solution B se ferait

en gravissant une simple « marche » de potentiel, relativement basse, sans barrière. Dans ce cas, ce serait la vitesse de diffusion qui réglerait la vitesse du phénomène.

3. Les deux processus : entrée en solution et diffusion, se feraient avec des vitesses comparables et interviendraient simultanément dans la vitesse de désorption.

L'accumulation, dans le liquide sous-jacent au film, des molécules désorbées, dépend de la nature du processus qui règle la vitesse du phénomène.

Dans le premier cas, la concentration dans la couche liquide immédiatement au-dessous du film serait toujours très petite.

Dans le deuxième cas, cette concentration serait, au bout d'un temps assez court, très voisine de la concentration d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire de la concentration d'équilibre de GIBBS c_a correspondant à la pression p du film.

Dans le troisième cas, cette concentration stationnaire serait toujours inférieure à c_a .

Il est certain que c'est cette troisième hypothèse, plus générale, qui est la plus prudente pour interpréter la courbe de désorption ; cependant, comme nous verrons, il semble bien d'après mes expériences et mes calculs, que pratiquement c'est la diffusion qui régit essentiellement la désorption et que la concentration sous-jacente au film est très voisine de c_a . Les phénomènes semblent s'expliquer très correctement à l'aide de la deuxième hypothèse (*).

(*) Postérieurement à la soutenance de la thèse où le présent travail était exposé, un mémoire a paru concernant un sujet analogue.

WARD et BROOKS ⁽³¹⁾ étudient la diffusion de quelques acides gras légers à travers l'interface eau-toluène. Le corps étudié diffuse à partir de la solution aqueuse dans le toluène. Les auteurs déterminent à l'aide d'une méthode réfractométrique les courbes de distribution du corps dissous en fonction de la distance à l'interface de part et d'autre de cette interface. Les courants de convection sont, en principe, éliminés dans le dispositif expérimental utilisé.

Les observations de WARD et BROOKS confirment par ailleurs les hypothèses que j'ai avancées pour interpréter la désorption :

1. Le phénomène de passage à travers l'interface, qui se compose d'une adsorption suivie d'une désorption, serait régi par la diffusion.

2. De chaque côté de la surface, aux erreurs d'expériences près, les concentrations mesurées du corps dissous sont celles d'une solution aqueuse et d'une solution dans le toluène à l'équilibre : leur rapport est égal au coefficient de répartition entre les deux solvants. Selon les auteurs, la méthode employée ne permet pas de détecter des énergies d'activation de passage inférieures à 4-7 Kcal.

Or les expériences de WARD et BROOKS ne mettent pas en évidence une barrière de potentiel.

La valeur de 4-7 Kcal serait donc une limite supérieure pour cette barrière.

Toutefois, cette hypothèse qui rend parfaitement compte de la partie arrondie (AB fig 2) de la courbe de désorption, ne saurait expliquer à elle seule la partie rectiligne (BC), et doit être complétée.

Attachons-nous tout d'abord à la partie rectiligne BC (fig. 2). Elle caractérise un *régime permanent* à débit Φ et vitesse de désorption k_p constante (V, 5). Le débit de désorption s'écrit :

$$\Phi = \frac{k_p}{\sigma} = \delta k_p \quad (\text{VII, 1})$$

Dans le cas de l'hypothèse (2) ci-dessus (désorption régie par la diffusion), un régime permanent ne peut se présenter que si la diffusion a lieu à travers une région d'épaisseur moyenne déterminée et constante ε , et que si le gradient de concentration y est constant. Nous supposons alors qu'à partir de la profondeur ε du support liquide, des courants de convection (voir VI, b) brassent le liquide et maintiennent une concentration uniforme et pratiquement nulle (fig. 6). A l'intérieur de ε , la concentration augmente quand on s'approche de la surface et atteint au contact du film (voir ci-dessus), la valeur de c_a .

Dans ces conditions, le débit de désorption est égal au débit de diffusion en régime permanent qui s'écrit (voir VI, 8) :

$$\Phi = D \frac{c_a}{\varepsilon} \quad (\text{VII, 2})$$

De (VII, 1) et (VII, 2), on tire le débit :

$$\Phi = k_p \delta = \frac{D c_a}{\varepsilon} \quad (\text{VII, 3})$$

Puis, l'épaisseur ε est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{D}{k_p} \frac{c_a}{\delta} \quad (\text{VII, 4})$$

Évaluons ε . Tout d'abord calculons D à l'aide de la relation d'Einstein. Soient η la viscosité de l'eau, r le rayon de la molécule d'acide laurique ramenée à une sphère, $D = \frac{RT}{N_a} \frac{1}{6 \pi \eta r}$. A 20°C, $\eta = 0,01$ poise et $r = 4 \text{ \AA}$. On obtient $D = 5,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Prenons pour exemple une couche de pression superficielle égale à 4 dyne/cm. Selon ADAM ⁽¹⁾, l'aire moléculaire $1/\delta$ correspondante est $40 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ (*). La concentration d'une solution d'acide laurique en équilibre avec une couche d'adsorption de même pression que le film étudié, est d'après FRUMKIN ⁽⁹⁾ égale à $6,6 \times 10^{14} \text{ molécules/cm}^3$. Enfin, la vitesse de désorption k_p de la couche étudiée est égale à $0,00013 \text{ sec}^{-1}$. Ces valeurs introduites dans la relation (VII, 4) donnent $\varepsilon \approx 1 \text{ mm}$.

(*) Le calcul numérique apporté ici ayant été effectué au début du travail, j'ai adopté pour δ et c_a des valeurs mesurées par d'autres auteurs ^(1, 9).

Or, en régime permanent la région de diffusion d'épaisseur ε contiendrait par cm^2 de surface $1/2 (\varepsilon c_a) = 3,3 \times 10^{13}$ molécules. Évaluons donc le temps approximatif nécessaire pour que le film expulse cette quantité de substance dans les conditions du régime stationnaire, en divisant $\varepsilon c_a/2$ par le débit de diffusion (VII, 3). On obtient :

$$\frac{3,3 \times 10^{13}}{38,3 \times 10^9} \approx 900 \text{ secondes soit } 15 \text{ minutes.}$$

On retrouve l'ordre de grandeur du temps (15-20 minutes) nécessaire à l'établissement d'un régime permanent, ce qui paraît donner quelque poids à l'hypothèse, assez surprenante au premier abord, d'une épaisseur limite ε (macroscopique) de la couche de diffusion sous-jacente.

Cependant, étant donné la viscosité superficielle élevée du film immobile, il paraît naturel que les courants de convection, qui se produisent toujours à l'intérieur d'un liquide, s'arrêtent à quelque distance de la surface, distance qui dépend de l'intensité de ces courants. Au cas où un léger mouvement subsisterait dans une partie de la région ε , le gradient de concentration (dc/dx) ne serait pas uniforme. La valeur de ε serait un peu différente de celle que j'ai calculée, mais doit rester du même ordre de grandeur.

On verra d'ailleurs au chapitre IX que j'ai pu mettre en évidence directe l'existence d'une zone de liquide immobile, sous-jacente au film.

Pour contrôler immédiatement les hypothèses qui précèdent, on peut faire une expérience très simple : agiter le support liquide soit mécaniquement soit plutôt en augmentant les tourbillons de convection, en créant artificiellement des inégalités de température. Si l'on place une ampoule de très faible puissance (lampe de poche L) sous la cuve C (fig. 7) on augmente l'agitation de convection sans modifier de manière appréciable ($< 1^\circ \text{C}$) la tempé-

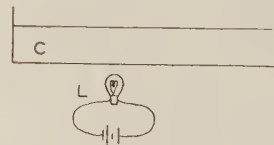


Fig. 7.

rature moyenne du support liquide. La figure 8 montre que la vitesse de la désorption augmente brusquement au moment où l'on allume la lampe (*).

(*) D'ailleurs j'ai remarqué au cours de mon travail qu'en diminuant l'épaisseur du support liquide dans la cuve, on abaisse la vitesse de désorption. A la suite de cette remarque, j'ai fait des désorptions sur un support de profondeur standard (12 mm). La reproductibilité des mesures a été ainsi beaucoup améliorée.

L'étude du régime permanent a permis de mettre en évidence le rôle des courants de convection et de la région calme ou *couche de diffusion* au voisinage du film.

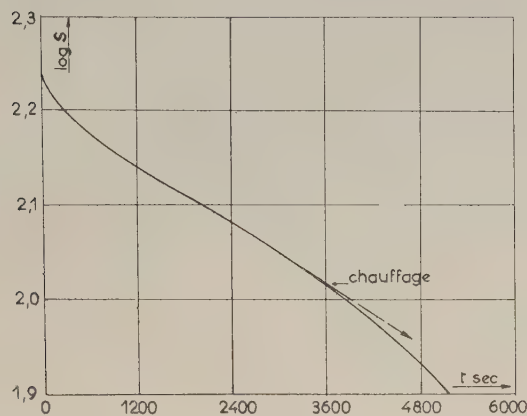


Fig. 8. — Influence de l'agitation sur la désorption de l'acide laurique ; $p = 6$ dyne/cm ; 19°C .

Passons à l'interprétation du *régime variable* (partie arrondie AB, fig. 2). Pendant que dure ce régime, les molécules diffusent à travers la région calme et finissent par atteindre la profondeur où elles sont brassées, et il s'établit en fin de compte un gradient de concentration uniforme.

En tenant compte de (VI, 7 et V, 7), la relation (V, 8) prend la forme :

$$\ln S = \ln S_0 - 2 \frac{c_a}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t}, \quad (\text{VII, 5})$$

Si les hypothèses faites sont exactes, le début du phénomène de désorption doit donc être représenté par une *ligne droite*, si l'on porte $\ln S$ en fonction de $\sqrt{t}$. C'est en effet ce que l'on obtient (fig. 9). Nous désignons par k_v la pente de cette droite changée de signe et nous appellerons cette grandeur : *constante de désorption en régime variable*. D'après (VII, 5) on a :

$$k_v = - \frac{d \ln S}{d(\sqrt{t})} = \frac{2 c_a}{\delta} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (\text{VII, 6})$$

La connaissance de k_v , tirée d'une expérience de désorption sous pression donnée, jointe à la valeur correspondante de c_a , doit donc permettre le calcul de la constante de diffusion D ; les ordres de grandeur obtenus pour D sont convenables, mais, comme on le verra plus loin, on obtient des valeurs

de D plus certaines en rassemblant les résultats d'une série d'expériences de désorption faites sous des *pressions différentes*.

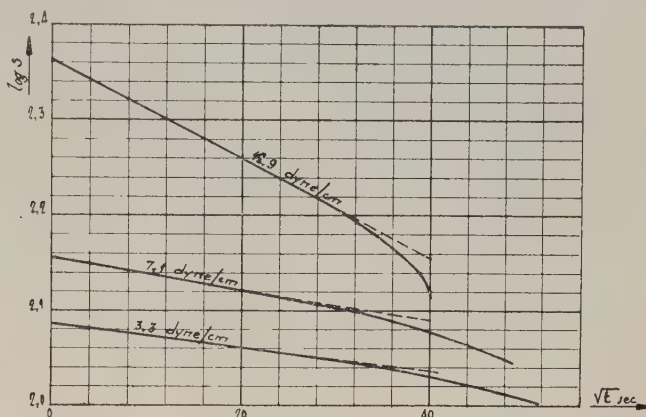


Fig. 9. — Désorption à pression constante de l'acide laurique. Régime variable ; support HCl 0,01M ; 19°C .

VIII. — INFLUENCE DE LA PRESSION SUPERFICIELLE SUR LA DÉSORPTION

Ce premier essai d'interprétation de la désorption en régime permanent ayant reçu les vérifications rappelées au paragraphe précédent, j'ai entrepris une étude complète et systématique de l'influence de la pression de la couche sur la désorption en régime variable et en régime permanent.

Les expériences, que j'ai faites à des pressions variant entre 1 et 20 dyne/cm, ont montré que la pression superficielle ne paraît pas modifier la durée du régime variable, mais qu'elle agit sur la vitesse de désorption.

Tout se passe donc comme si la désorption suivait la variation (avec la pression) de l'équilibre de GIBBS c_a/δ (on peut supposer que pour des solutions d'acide laurique très diluées, $c_a \approx 10^{-6}$ mole/l, la constante de diffusion D est indépendante de la concentration du milieu).

Étude du régime variable. Constante de diffusion.

La figure 9 donne quelques exemples de désorption sur un même support à la même température, mais à diverses pressions : 3,3 ; 7,1 et 12,9 dyne/cm. Il est évident que la désorption augmente avec la pression p du film ; la variation de k_v en fonction de p est représentée par la courbe A figure 5.

Remplaçons dans (VII, 6) c_a/δ par K_d dont j'examinerai tout à l'heure les variations en fonction de la pression :

$$k_v = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times K_d \quad (\text{VIII, 1})$$

L'étude des solutions d'acide laurique dans HCl 0,01 M à 21° C (mémoires I et II) a permis de déterminer expérimentalement les valeurs de c_a (courbe d'adsorption) et de δ (isotherme) en fonction de la pression superficielle dans la couche. A l'aide de ces données, j'ai calculé la variation de K_d en fonction de p . La courbe I (fig. 10) représente les valeurs obtenues à partir de la courbe d'adsorption de FRUMKIN (mém. II, fig. 2, courbe II) et de l'iso-

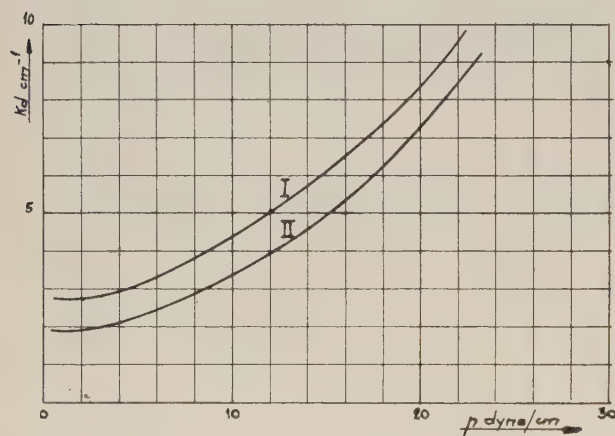


Fig. 10. — Equilibre de désorption de l'acide laurique. 20° C. I) données présent travail et FRUMKIN ; II) données présent travail.

therme (mém. I, fig. 19, courbe II). La courbe II (fig. 10) a été tracée de même à l'aide de la courbe d'adsorption que j'ai obtenue moi-même (mém. II, fig. 2, courbe I). La figure 10 montre que dans la limite des pressions étudiées, le coefficient de désorption croît avec la pression. Ceci confirme le sens du phénomène prévu par l'équation (VIII, 1).

Si pour différentes pressions on porte k_v en fonction de K_d , on doit, d'après (VIII, 1), obtenir une droite passant par l'origine (en admettant que la constante de diffusion est indépendante de la concentration très faible dans la couche de diffusion). C'est à peu près ce que donne l'expérience (fig. 11). La droite I est tracée d'après la courbe I (fig. 10) ; la droite II, qui passe effectivement par l'origine, à partir de mes propres données expérimentales (courbe II, fig. 10).

Ce raisonnement permet de calculer D . La pente de la droite I donne pour la constante de diffusion

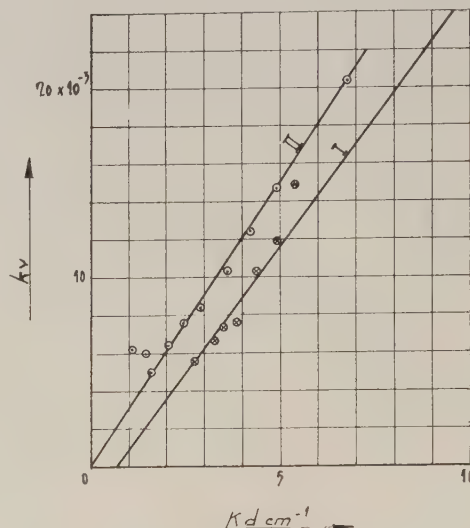


Fig. 11. — Variation de la vitesse de désorption avec le coefficient de désorption. Régime variable.

I) données présent travail et FRUMKIN ;
II) données présent travail.

de l'acide laurique : $D = 5,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$; la pente de la droite II donne la valeur plus vraisemblable :

$$D = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Le tableau II permet de comparer les différentes valeurs trouvées pour la constante de diffusion de l'acide laurique ou des laurates.

TABLEAU II

	$D \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{sec}$	$t^\circ \text{ C}$	Substances
Mc BAIN et al. ⁽²¹⁾	8,1	25° C	K laurate
LAMM et al. ⁽¹⁶⁾	7,5	20° C	Na laurate
Désorption ⁽¹³⁾	5,7	19° C	Ac. laurique
Présent travail	7,4	19° C	Ac. laurique
calc. (formule d'Einstein)	5,8	19° C	Ac. laurique

Le tableau montre que les valeurs de la constante de diffusion calculées ou mesurées par trois méthodes différentes, sont très voisines. Si l'on utilise les valeurs du coefficient de désorption K_d obtenues au cours de mon travail, l'accord entre l'expérience et la théorie est meilleur et la valeur ainsi obtenue concorde très bien avec celle que LAMM et HÖGBERG ⁽¹⁶⁾ ont trouvée pour l'ion laurate.

Etude du régime permanent. Epaisseur de la couche de diffusion.

La vitesse de désorption k_p en régime permanent croît avec la pression p du film. La courbe B de la figure 5 représente la variation de k_p avec p .

La relation (VII, 3) donne pour k_p :

$$k_p = \frac{c_a}{\delta} \frac{D}{\varepsilon} \quad (\text{VIII, 2})$$

où ε représente l'épaisseur de la couche de diffusion que nous supposons indépendante de la pression du film (*).

Remplaçons c_a/δ par K_d :

$$k_p = K_d \frac{D}{\varepsilon} \quad (\text{VIII, 3})$$

Si l'on porte pour différentes pressions les valeurs de k_p en fonction de K_d on doit trouver une droite passant par l'origine. La pente permet de calculer l'épaisseur ε , si l'on connaît la valeur de D .

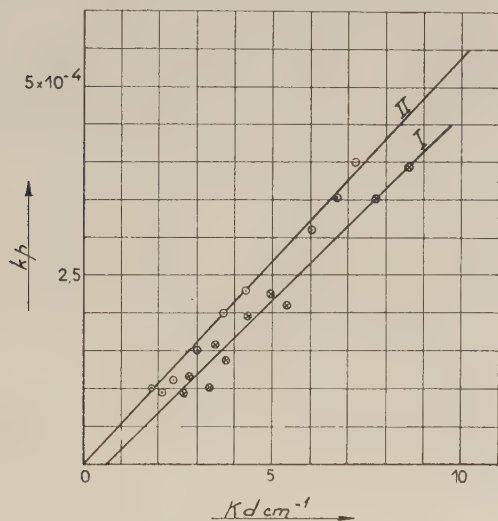


Fig. 12. — Variation de la vitesse de désorption avec le coefficient de désorption. Régime permanent. I) données présent travail et FRUMKIN ; II) données présent travail.

En utilisant les deux séries de valeurs de K_d (fig. 10, courbes I et II) on obtient (fig. 12) une droite I qui passe au voisinage de l'origine et qui donne en posant $D = 5,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\varepsilon = 0,8 \text{ mm}$, et à partir de mes propres résultats, une droite II qui passe par l'origine et qui donne en posant $D = 7,45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $\varepsilon = 1,2 \text{ mm}$.

(*) NERNST ⁽²³⁾ et BRUNNER ⁽⁵⁾ furent les premiers à faire appel à l'image d'une couche de diffusion. Ces auteurs étudièrent la vitesse de dissolution des cristaux dans un solvant *fortement agité*. L'épaisseur de la couche de diffusion est alors très faible et le régime permanent atteint aussitôt après le début de l'expérience. Ces auteurs n'observèrent donc pas le régime variable.

Ces deux valeurs de l'épaisseur de la couche diffusée sont du même ordre de grandeur que celle qui a été trouvée par un calcul différent au chapitre VII.

IX. — MISE EN ÉVIDENCE DE LA COUCHE DE DIFFUSION

On dégraisse au benzène de la poudre d'aluminium et on prépare une suspension qu'on place dans la cuve (fig. 13). On dépose un film d'acide

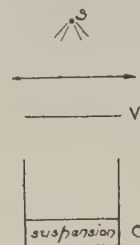


Fig. 13.

myristique, dont la concentration est élevée, à la surface de la suspension. On envoie un faisceau de rayons lumineux verticaux parallèles à travers la cuve C (O est un condensateur et V une plaque de verre catathermique). On regarde horizontalement. L'aspect de la suspension est brillant. Sous la surface du liquide, fortement illuminé, on remarque une région noire ; c'est la région calme ε (fig. 14).

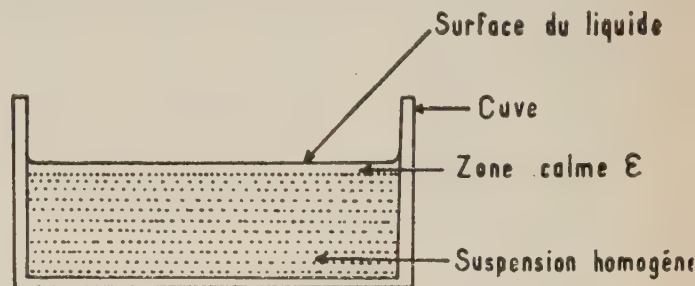


Fig. 14.

que la poudre d'aluminium a quittée par sédimentation. En dessous les courants de convection entraînent la poudre et la maintiennent en suspension. Le phénomène subsiste pendant plusieurs heures. La région noire disparaît si l'on agite le liquide. L'épaisseur de la région calme est d'environ 0,5 mm, du même ordre de grandeur que la valeur obtenue à partir de la désorption.

Par une étude de l'adsorption de cations sur une couche d'acide stéarique, LANGMUIR et SCHAEFFER ⁽¹⁸⁾ ont mis en évidence la formation d'une couche de diffusion au contact du film. L'épaisseur

de cette couche formée à partir d'un support liquide *fortement agité* était de 0,013 mm.

Dans une étude de l'électrolyse des sels métalliques GLASSTONE ⁽¹⁰⁾ montre l'existence d'une couche de diffusion macroscopique (0,5 mm) au voisinage des électrodes.

On constate donc que l'agitation du liquide support et la diffusion peuvent jouer un rôle important quand il s'agit de l'adsorption aux surfaces liquides. Quant à l'écart entre l'ordre de grandeur de l'épaisseur de couche trouvé par LANGMUIR et SCHAEFFER d'une part, par GLASSTONE et moi-même d'autre part, il s'expliquerait parfaitement par les différentes conditions d'agitation du liquide.

X. — FACTEURS INDÉPENDANTS DE LA PRESSION DE LA COUCHE ET CARACTÉRISANT LA DÉSORPTION

Divisons la vitesse de désorption k_p en régime permanent par la vitesse de désorption en régime variable k_v . De (VIII, 2) et (VIII, 1) :

$$R_L = \frac{k_p}{k_v} = \frac{\sqrt{V} \pi}{2} \frac{\sqrt{D}}{\varepsilon} \quad (X, 1)$$

A une température donnée, R_L est fonction du coefficient de diffusion D et par suite, de la taille des molécules ; il dépend également de l'épaisseur ε de la couche de diffusion, donc de l'état d'agitation du support. Si l'interprétation que j'ai donnée des phénomènes de désorption est exacte, on doit trouver dans une série d'expériences une valeur de R_L indépendante de la pression. La figure 15 repré-

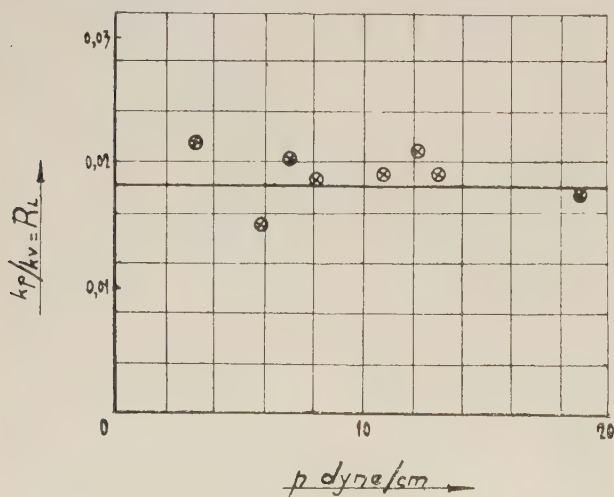


Fig. 15. — Variation du rapport R_L avec la pression superficielle.

sente les valeurs de R_L en fonction de la pression pour des désorptions faites à des pressions variant de 3,3 à 19 dyne/cm. Les valeurs se situent autour d'une moyenne de $0,018 \pm 0,003 \text{ sec}^{-1/2}$.

XI. — CALCUL THÉORIQUE DES COURBES DE DÉSORPTION $k_p(p)$ ET $k_v(p)$

Energie d'interaction.

La variation de la vitesse de désorption peut être calculée et portée en fonction de la pression lorsqu'on connaît la variation correspondante du coefficient d'équilibre de désorption K_d . Selon J. GUASTALLA ⁽¹⁴⁾, cette variation est créée par l'interaction entre les molécules du film, interaction qui se mesure par l'énergie d'expulsion W_e qui varie avec la pression. L'interaction des molécules dissoutes est négligeable, aux concentrations très faibles de nos expériences. Soit p_s la « pression superficielle supplémentaire » (écart à la loi des gaz parfaits). $p_s = p - kT \delta$. GUASTALLA a montré que l'énergie d'expulsion $W_e(p)$ a pour valeur :

$$W_e(p) = \int_0^{p_s} \sigma dp_s \quad (XI, 1)$$

Par ailleurs mes mesures ont montré qu'une couche à pression $p_o = 12,9 \text{ dyne/cm}$ a une pression supplémentaire nulle $p_s = 0$. Appelons en ce point $W_e(p_o)$ l'énergie d'expulsion par molécule (énergie qui n'est pas nulle *a priori*) ; si p_o est la pression de référence, la variation avec la pression p , de l'énergie d'expulsion par molécule $\Delta W_e(p, p_o)$ sera :

$$\Delta W_e(p, p_o) = W_e(p) - W_e(p_o) = \int_0^{p_s} \sigma dp_s \quad (XI, 2)$$

On porte d'abord, (fig 16), σ en fonction de p_s et on intègre graphiquement ensuite pour tirer $\Delta W_e(p, p_o)$.

La courbe de la figure 17 représente $\Delta W_e(p, p_o)$ en fonction de la limite p .

Passons à l'équilibre d'adsorption d'une couche à pression p , qui s'écrit :

$$Ac_a = \delta \exp [-(W_o - W_e(p))/kT]$$

W_o , étant l'énergie de désorption par molécule du film gazeux. On a donc :

$$K_d = \frac{c_a}{\delta} = \frac{1}{A} \exp \left[-\frac{W_o - W_e(p)}{kT} \right] \quad (XI, 3)$$

Des équations (XI, 2 et 3, et VIII, 1 et 2) on tire les vitesses de désorption d'une couche à pression p :

$$k_p(p) = k_p(p_o) \exp \left(\frac{\Delta W_e(p, p_o)}{kT} \right) \quad (XI, 4a)$$

$$k_v(p) = k_v(p_o) \exp \left(\frac{\Delta W_e(p, p_o)}{kT} \right) \quad (XI, 4b)$$

Les courbes en pointillé (fig. 18 et 19) représentent les courbes théoriques de k_v et k_p en fonction de la pression. Les traits pleins représentent les résultats expérimentaux.

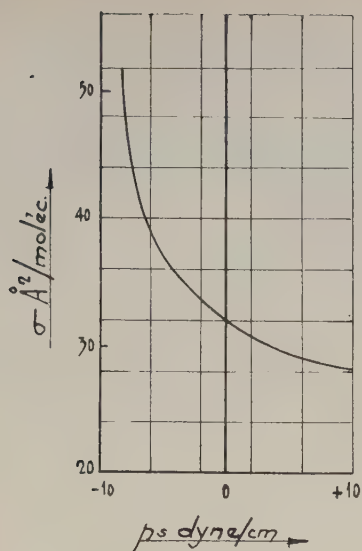


Fig. 16.

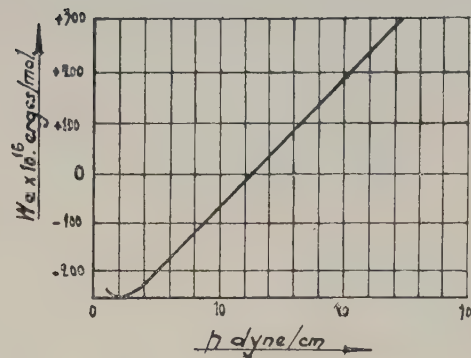


Fig. 17. — Acide laurique. Energie d'expulsion à 20° C.

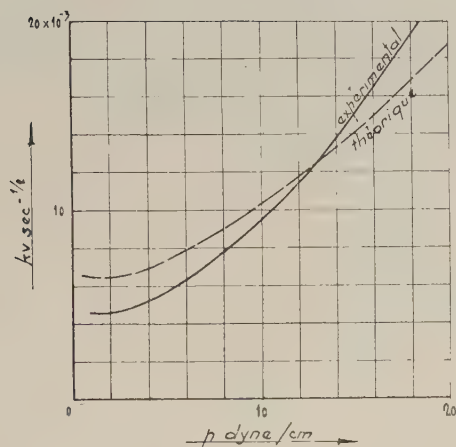


Fig. 18. — Influence de la pression sur la désorption à pression constante. Courbes expérimentale et calculée. (Régime variable.)

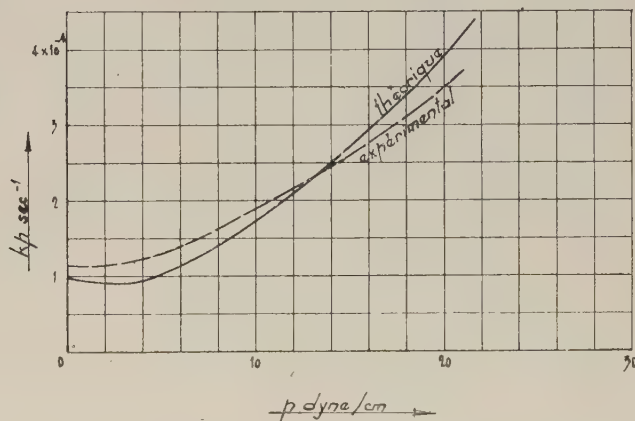


Fig. 19. — Influence de la pression sur la désorption à pression constante. Courbes expérimentale et calculée. (Régime permanent).

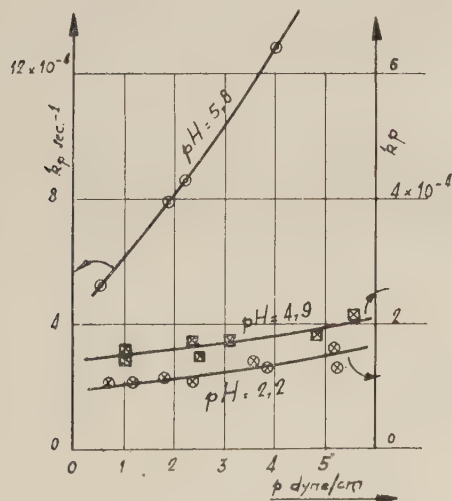


Fig. 20. — Influence du pH sur la désorption de l'acide laurique à pression constante.

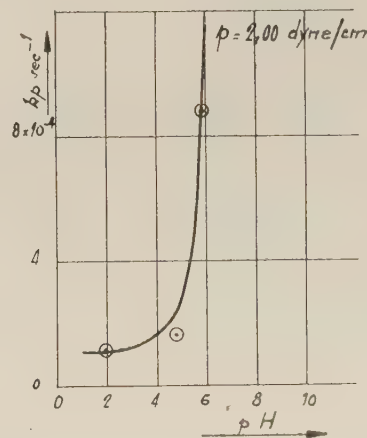


Fig. 21. — Influence du pH sur la désorption d'une couche à 2 dyne/cm.

Bien qu'il y ait un écart entre les courbes expérimentales et théoriques, l'accord n'est pas mauvais. La courbe théorique rend compte notamment du palier initial que l'on observe sur les courbes A et B de la figure 5.

XII. — INFLUENCE DU pH SUR LA DÉSORPTION

J'ai fait quelques mesures de désorption de couches maintenues sous pression constante à la surface d'un support d'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique à diverses concentrations : aux pH 2,0 ; 4,9 et à la surface de l'eau distillée : pH 5,8.

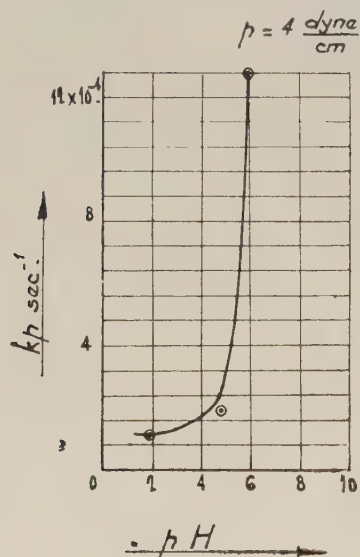


Fig. 22. — Influence du pH sur la désorption d'une couche à 4 dyne/cm.

A pression donnée, les courbes de désorption gardent le même aspect à tous les pH, mais les vitesses de désorption augmentent quand le pH augmente (fig. 20). Choisissons le cas du régime permanent et représentons en fonction du pH la vitesse de désorption d'une couche maintenue sous pression constante ($p = 2$ dyne/cm, fig. 21 et $p = 4$ dyne/cm, fig. 22). L'accroissement de la vitesse de désorption de l'acide laurique est important entre pH = 5 et pH = 6.

a) Interprétation.

En vue de généraliser à d'autres pH l'interprétation des lois établies lors de l'étude de la désorption des couches maintenues sous pression constante

sur un support de pH égal à 2,0 (HCl 0,01 M, chapitres précédents), j'admets que, dans le domaine des pH envisagés :

I. La désorption est toujours régie par la diffusion qui a lieu à travers une « couche de diffusion » située sous le film ; la vitesse de désorption en régime permanent est donnée par $k_p = K_d \frac{D}{\varepsilon}$.

II. Le pH ne joue pas sur l'épaisseur ε .

III. Le pH joue uniquement sur le coefficient d'équilibre de désorption ($K_d = c_a/\delta$) ou d'adsorption ($K_a = \delta/c_a$).

A. Influence du pH sur l'équilibre de désorption et d'adsorption.

On ne saurait juger de l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption d'un électrolyte faible (comme l'acide laurique) sans tenir compte de la variation de l'ionisation de cet acide en fonction du pH. On sait qu'un acide gras en solution aqueuse se dissocie partiellement en ions :



où R représente une chaîne paraffinique droite du type $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n$.

Soit K la constante d'équilibre de dissociation du groupe carboxyle ; si la solution est assez diluée, la relation classique d'OSTWALD s'écrit :

$$K = \frac{(\text{RCOO}^-)(\text{H}^+)}{(\text{RCOOH})} \quad (\text{XII, 1})$$

La valeur de la constante de dissociation des acides gras est sensiblement indépendante de la longueur de la chaîne paraffinique R. Ainsi les valeurs à 25° de la constante d'équilibre de dissociation sont égales à $1,86 \times 10^{-5}$ pour l'acide acétique, $1,4 \times 10^{-5}$ pour l'acide propionique, $1,48 \times 10^{-5}$ pour l'acide butyrique ; $1,6 \times 10^{-5}$ pour l'acide valérique. On voit que pour les trois derniers acides, la constante d'équilibre varie très peu autour de la valeur $1,5 \times 10^{-5}$ dont je ferai usage par la suite.

Le rapport de la concentration des ions à celle des molécules non-dissociées est d'après l'équation précédente :

$$\frac{(\text{RCOO}^-)}{(\text{RCOOH})} = \frac{K}{(\text{H}^+)} \quad (\text{XII, 2})$$

Si l'on introduit dans une solution de concentration donnée d'acide gras des corps susceptibles de modifier le pH, le rapport $(\text{RCOO}^-)/(\text{RCOOH})$ varie, K étant indépendant de ces modifications tant que la solution est assez diluée.

Par contre, le degré de dissociation d'un acide gras ainsi que le pH à la surface ne sont pas encore

bien définis ; mais il est probable que si, en faisant varier le pH d'une solution, on modifiait l'état d'ionisation des molécules de la couche, l'isotherme de celle-ci changerait.

J. GUASTALLA ⁽¹²⁾ a montré que les isothermes des couches condensées d'acide myristique étalées sur des supports dont le pH variait entre celui de l'eau distillée et la valeur 1, étaient indépendantes du pH. J. GUASTALLA et J. MICHEL ⁽¹⁵⁾ ont fait la même observation pour les couches d'acide myristique à l'état gazeux sur des supports liquides dans le même domaine des pH (*).

Calculons alors la variation du coefficient de désorption $K_d = c_a/\delta$ d'une couche maintenue à pression donnée à la surface d'un support liquide, dont on fait varier le pH, tout en restant dans le domaine où l'ionisation superficielle n'intervient pas. Comme à pression donnée δ ne varie pas avec le pH, le coefficient d'équilibre de désorption K_d varie proportionnellement à c_a qui est la concentration de la couche de solution immédiatement sous-jacente.

Admettons que cette concentration est égale à la somme des concentrations des ions et des molécules non dissociées d'acide gras, c'est-à-dire :

$$c_a = (\text{RCOOH}) + (\text{RCOO}^-) \quad (\text{XII, 3})$$

en équilibre avec la couche de concentration superficielle δ . Eliminons (RCOO^-) entre (XII, 2) et (XII, 3) :

$$c_a = (\text{RCOOH}) \left[1 + \frac{K}{(\text{H}^+)} \right]$$

et on obtient :

$$K_d = \frac{(\text{RCOOH})}{\delta} \left[1 + \frac{K}{(\text{H}^+)} \right] \quad (\text{XII, 4})$$

Cette expression nous donne une loi théorique de variation de l'équilibre de désorption avec la concentration des ions hydrogène de la solution.

B. Loi de variation de la vitesse de désorption avec le pH.

Remplaçons la valeur du coefficient de désorption K_d dans l'expression de la vitesse de désorption k_p , on obtient :

$$k_p = \frac{D}{\varepsilon} \times \left(\frac{\text{RCOOH}}{\delta} \right) \left[1 + \frac{K}{(\text{H}^+)} \right] \quad (\text{XII, 5})$$

Or, il semblerait (tableau II) que, au moins entre les pH 2 et 5,8, D ne dépend pratiquement pas de l'état d'ionisation de la molécule en solution. Nous venons de voir qu'à pression donnée, δ est indépendant du pH, et j'ai admis qu'il en était de même

de ε . Introduisons dans (XII, 5) la valeur de la constante de dissociation $K = 1,5 \times 10^{-5}$, nous obtenons :

$$k_p = cte \times (\text{RCOOH}) \left[1 + \frac{1,5 \times 10^{-5}}{(\text{H}^+)} \right] \quad (\text{XII, 6})$$

En solution acidulée (HCl 0,01 M) la concentration en ions hydrogène est égale à 10^{-2} et nous pouvons négliger à 0,01 % près le deuxième terme de la parenthèse de (XII, 6) (la solution ne contient pratiquement pas d'ions) et :

$$k_p(\text{HCl, 0,01 M}) = \left[\frac{(\text{RCOOH})}{\delta} \right] \times \frac{D}{\varepsilon}$$

Si l'on diminue la concentration des ions hydrogène du support, la vitesse de désorption croît par rapport à la vitesse que nous venons de calculer pour pH = 2 et que nous désignons par k_{p0} .

$$k_p = k_{p0} \left[1 + \frac{1,5 \times 10^{-5}}{(\text{H}^+)} \right] ; \quad (\text{XII, 5a})$$

comme $(\text{H}^+) \approx 10^{-\text{pH}}$ on a finalement :

$$k_p \approx k_{p0} (1 + 1,5 \times 10^{-5} \times 10^{\text{pH}}) \quad (\text{XII, 5b})$$

J'ai calculé par cette formule, pour les couches d'acide laurique désorbant sur des supports de différents pH vers 20° C, la courbe théorique de variation de la vitesse de désorption en fonction du pH (courbes fig. 21 et 22). L'accord avec l'expérience est bon.

Décomposons le phénomène de désorption d'une couche d'acide gras, désorption accompagnée d'ionisation. On pourrait admettre qu'il y a d'abord immersion de la molécule et que la dissociation a lieu ensuite. Par rapport à la lente diffusion qui entraîne les deux espèces d'unités cinétiques, on peut considérer la désorption et la dissociation comme instantanées.

Il en résulte que l'augmentation de la vitesse de désorption avec le pH n'est pas la conséquence d'une augmentation de vitesse de dissolution, mais un accroissement de la concentration totale d'équilibre c_a , accroissement dû au fait que les ions d'acides gras s'adsorbent en surface plus difficilement que les molécules non dissociées des mêmes acides (*).

XIII. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA DÉSORPTION

Deux autres séries de mesures sur la désorption des couches d'acide laurique maintenues à pression constante ont été effectuées aux températures : 24° C et 28,5° C.

(*) Par contre, si les supports sont alcalins, on remarque à partir de pH = 6,5 un changement dans les formes des isothermes, le changement pouvant indiquer une modification de l'état d'ionisation des molécules de la couche.

(*) Depuis ce travail, M. G. LANGLOIS a étudié l'influence du pH sur l'équilibre d'adsorption de l'acide laurique. Ses résultats non encore publiés semblent confirmer cette hypothèse.

J'ai tracé (fig. 23), à titre d'exemple, les courbes de désorption de trois couches maintenues à peu près à la même pression (7,1 ; 6,8 ; 7,0 dyne/cm) mais à des températures différentes (19° C, 24° C et 28,5° C). L'allure des courbes ne change pas avec

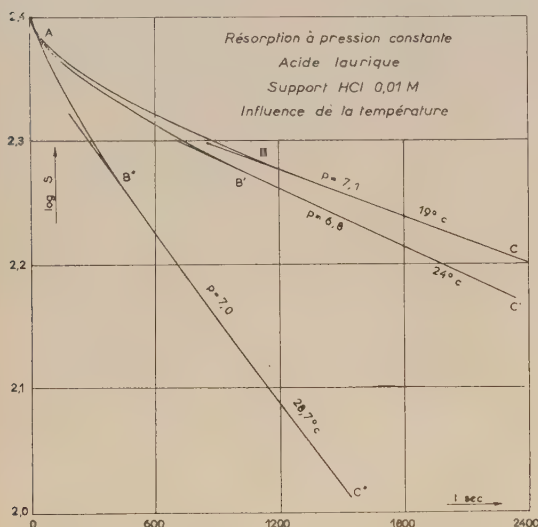


Fig. 23.

la température, mais on remarque en même temps qu'une rapidité plus grande du phénomène permanent (pente de B'C' supérieure à celle de BC, pente de B''C'' supérieure à celle B'C') un raccourcissement du régime variable (AB plus long que AB' et AB' plus long que AB'').

Sur la figure 24, j'ai représenté à titre de comparaison trois courbes donnant la variation de la vitesse de désorption des couches d'acide laurique étalées sur HCl 0,01 M en fonction de la pression à trois températures : 19° C, 24° C, 28° 5 C.

On voit que la vitesse de désorption k_p , d'une couche, à pression et à pH donnés, croît avec la température.

Considérons l'expression :

$$k_p = \frac{c_a}{\delta} \frac{D}{\varepsilon}$$

L'élévation de température favorise l'équilibre de désorption c_a/δ , augmente la constante de diffusion ainsi que l'intensité des tourbillons qui règle l'épaisseur ε de la couche de diffusion. Ces trois facteurs jouent dans le même sens et ont pour effet de diminuer la durée du régime variable (fig. 23).

Pour augmenter cette dernière, on peut diminuer l'importance des courants de convection en utilisant un support liquide de faible épaisseur (5 mm).

Dans ces conditions, j'ai observé que la durée du régime augmente d'une manière appréciable. Comme l'influence de la température sur la constante de diffusion est connue, on pourrait alors étudier l'influence de la température sur l'équilibre de désorp-

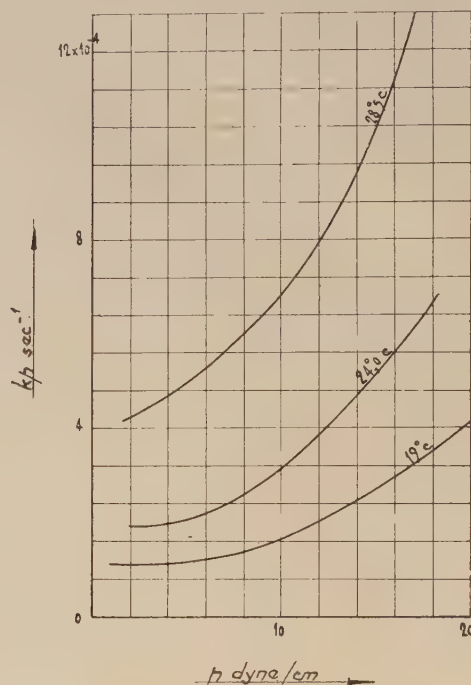


Fig. 24. — Influence de la température sur la désorption à pression constante de l'acide laurique. Support HCl, 0,01M.

tion, car le coefficient d'équilibre est lié à la constante de désorption en régime variable k_v par la relation :

$$k_v = (2/\sqrt{\pi}) K_d \sqrt{D}$$

d'où :

$$K_d = \frac{k_v \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{D}} \quad (\text{XIII, 1})$$

XIV. — DÉSORPTION DES COUCHES D'ACIDE MYRISTIQUE ⁽²⁹⁾

L'acide myristique peut être considéré comme donnant des couches superficielles stables.

Le domaine d'étude de la désorption est peu étendu : en effet pour des pressions inférieures à 5 dyne/cm, les films sont très peu solubles et aux pressions supérieures à 14 dyne à 20° C, les couches pourraient se trouver à l'état métastable (liquide-

lâche au lieu de liquide-serré) et évoluer pendant quelque temps par suite de transformations d'état superficiel.

Si l'on travaille dans les mêmes conditions de température et de pH que pour l'acide laurique, l'allure des courbes de désorption de l'acide myristique (fig. 25, courbe A) reste la même que celle de l'acide laurique (fig. 2).

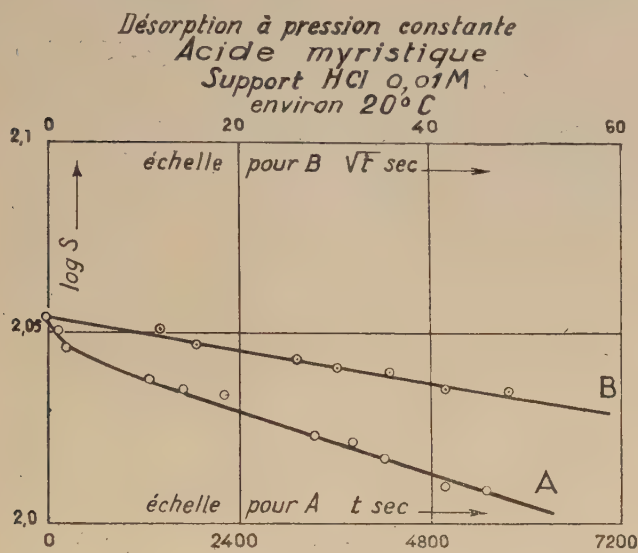


Fig. 25.

Mais le phénomène est plus lent. On retrouve, pendant la durée du régime variable, une loi de désorption parabolique : le logarithme de l'aire du film varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps (fig. 25, courbe B).

La constante de désorption en régime variable est $k_v = 9,7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-\frac{1}{2}}$. La désorption se fait ensuite sous régime permanent de vitesse $k_p = 1,5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Pour cette expérience le rapport R_M équation (X, 1) est :

$$R_M = \left(\frac{k_p}{k_v} \right) = (1,6 \pm 0,2) \times 10^{-2}$$

a) *Constante de diffusion et équilibre de désorption d'un corps pratiquement insoluble (acide myristique).*

On supposera que la nature de la substance étalée en couche superficielle n'intervient pas dans la formation de la couche de diffusion et de son épaisseur ϵ . Si alors on calcule le rapport des constantes R_M et R_L des acides myristique et laurique on obtient :

$$\frac{R_M}{R_L} = \sqrt{\frac{D_M}{D_L}} = \frac{(1,6 \pm 0,2) 10^{-2}}{(1,8 \pm 0,2) 10^{-2}} = 0,9 \pm 0,2$$

ce qui donne pour la constante de diffusion de l'acide myristique une valeur inférieure à celle de l'acide laurique. La précision de cette détermination n'est pas suffisamment bonne et nous admettons que $D_M = D_L$ pour le calcul qui suit, calcul qui est une évaluation d'ordre de grandeur.

Calculons l'équilibre de désorption K_d de la couche d'acide myristique. Pour cela de (VIII, 1) :

$$\frac{k_{vL}}{k_{vM}} = \frac{K_{dL}}{K_{dM}} \sqrt{\frac{D_L}{D_M}}$$

Remplaçons k_{vL} , k_{vM} et D_M/D_L par leurs valeurs à $p = 10 \text{ dyne/cm}$ par exemple :

$$k_{vL} = 9,5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-\frac{1}{2}}$$

$$k_{vM} = 9,7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\sqrt{D_M/D_L} = 1$$

On trouve à cette pression :

$$\frac{K_{dL}}{K_{dM}} = \frac{9,5 \times 10^{-3}}{9,7 \times 10^{-4}} \quad (\text{XIV, 1})$$

Comme les isothermes des couches des deux acides sont très voisines (*) et comme il s'agit d'un calcul d'ordre de grandeur, on peut admettre qu'à pression donnée ($p = 10 \text{ dyne/cm}$), les densités superficielles δ_L et δ_M sont à peu près les mêmes ; on en déduit :

$$\frac{c_{aL}}{c_{aM}} = 9,8$$

Ce résultat exprime que la tensioactivité d'une solution d'acide myristique (à 14 atomes de carbone) est environ dix fois plus grande que celle d'une solution d'acide laurique (à 12 atomes de carbone). La loi de TRAUBE (voir mémoire II) semblerait donc pouvoir s'appliquer aussi à l'acide myristique, mais avec un coefficient supérieur à celui obtenu à partir de l'étude des solutions diluées.

Stabilité des couches superficielles d'étalement.

L'étude de la désorption des couches maintenues sous pression constante aux surfaces liquides a montré que, soit pour des molécules comme l'acide laurique ou l'acide myristique, soit pour des ions comme le laurate, la désorption est régie par la diffusion à travers une région calme appelée couche de diffusion, siège d'un gradient de concentration. De ce fait, il régnerait dans une couche très mince

(*) Si les isothermes des deux couches comparées sont très voisines, l'énergie d'expulsion des deux sortes de molécules a sensiblement la même valeur et selon J. GUASTALLA (14) la variation, lorsqu'on allonge la chaîne, du coefficient de désorption dépend alors uniquement du travail d'immersion de la chaîne, W_0 .

au voisinage immédiat du film une concentration sensiblement égale à c_a d'équilibre de GIBBS.

Si nous considérons alors une substance moins soluble que l'acide myristique (par exemple l'acide palmitique à 16 atomes de carbone), ses couches superficielles seront plus stables parce que c_a est plus petit et par conséquent le nombre de molécules qui diffuse par unité de temps et de surface est très réduit.

Ainsi la désorption des films d'acide gras m'a conduit à une conception nouvelle de la stabilité de leurs films, conception qui peut remplacer l'idée couramment admise jusqu'ici. On affirmait en général que les films sont stables si la vitesse de dissolution de leurs molécules est nulle.

Ma conception d'un film stable en équilibre de GIBBS avec la zone de diffusion dont la concentration maximum est extraordinairement faible a servi à M^{me} GUASTALLA dans ses études sur le mouillage des solides par de l'eau surmontée de couches monomoléculaires de divers acides.

XV. — DÉSORPTION DES COUCHES SUPERFICIELLES SOLUBLES MAINTENUES A AIRE CONSTANTE ⁽³⁰⁾

Ayant étalé sur de l'eau acidulée (HCl, 0,01 M à 21° C) des couches superficielles d'acide laurique, j'ai étudié en fonction du temps les variations de la *pression superficielle* de cette couche maintenue à aire constante (*). A cet effet j'ai suivi la pression superficielle à l'aide du manomètre de J. GUASTALLA (mémoire I). La figure 26 représente la désorption (pression en fonction du temps) de la couche superficielle entre 5 et 2 dyne/cm.

a) *Interprétation* : Admettons : 1. qu'il y a toujours équilibre entre le film et la couche de solution sous-jacente de concentration instantanée c_a ; 2. que la vitesse de variation de c_a est faible.

Soit D la constante de diffusion, t le temps, p la pression de la couche superficielle, δ sa concentration en molécules par cm^2 et $K_d = c_a/\delta$ le coefficient de désorption qui peut varier avec la pression. J'ai cherché en fonction du temps, la variation de la densité superficielle de la couche dont la désorption est régie par la diffusion dans le support liquide sous-jacent (support supposé pur à l'instant zéro de l'expérience et d'épaisseur infinie) (voir chap. VII). Dans les hypothèses (1 et 2), si le coefficient de

désorption K_d est pratiquement constant pendant que la pression de la couche varie faiblement, la dérivée $-(d\delta/dt)$, débit moléculaire instantané par unité de surface, peut s'écrire avec une bonne approximation :

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{c_a(t) \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} = -\frac{1}{K_d} \frac{dc_a}{dt} \quad (\text{XV, 1})$$

soit en intégrant :

$$\ln \frac{c_a}{c_{a0}} = -\frac{2K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} = -\ln \frac{\delta}{\delta_0} \quad (\text{XV, 2})$$

Or l'état « liquide lâche » de la couche de l'acide laurique à 20° C peut, de 1,5 à 22 dyne/cm, être représenté empiriquement d'une façon correcte par la relation :

$$\ln p = \ln A + 5,35 \ln \delta \quad (\text{XV, 3})$$

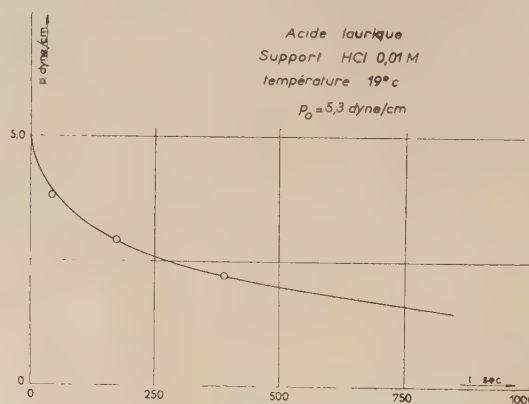


Fig. 26. — Désorption à aire constante ;
○ théorie ; — expérience.

Si l'on élimine $\ln \delta$ entre (XV, 3 et XV, 2), on trouve pour la variation de la pression en fonction du temps et pour des expériences de courte durée (3 à 5 minutes) la loi suivante :

$$-\ln \frac{p}{p_0} = 2 \times 5,35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \quad (\text{XV, 4})$$

Prenons par exemple la courbe de désorption de l'acide laurique (fig. 26). La valeur du coefficient K_d , qui varie très peu autour de 2,8 (fig. 10), et celle de la constante de diffusion trouvée ailleurs (tableau II) $D = 7,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$, ont servi à calculer la courbe théorique (fig. 26) de variation de la pression en fonction du temps. L'accord est bon.

D'après (XV, 4) si l'on représente le logarithme de la pression en fonction de la racine carrée du temps,

(*) Dans l'exemple considéré, l'aire de la couche est d'environ 150 cm^2 et la variation totale d'aire due au déplacement du flotteur est de 3 cm^2 . L'aire est donc maintenue constante à 2 % près.

on obtient une droite. Cette propriété peut être utilisée à l'extrapolation au temps zéro des pressions superficielles des films légèrement solubles. Par cette méthode, j'ai pu améliorer la précision de l'isotherme de l'acide laurique entre 1,5 et 22 dyne/cm (mémoire I, fig. 19). J'ai également, en étendant la méthode à un domaine où elle se justifie moins bien du point de vue théorique, tracé par extrapolation des pressions au temps zéro, l'isotherme de l'acide laurique à l'état de film gazeux (mémoire I, fig. 16).

b) *Couches des substances très peu solubles.* Si les substances sont très peu solubles (acide myristique sur certains supports alcalins, par exemple), le coefficient de désorption K_d est très faible. Écrivons l'équation (XV, 4) sous la forme exponentielle :

$$\frac{p}{p_0} = e^{-2 \times 5,35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}} \quad (\text{XV, 5})$$

développons en série et gardons la première puissance de la variable :

$$\frac{p}{p_0} = 1 - 2 \times 5,35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t}$$

d'où :

$$p = p_0 \left(1 - 2 \times 5,35 \frac{K_d \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{t} \right) \quad (\text{XV, 6})$$

La pression varie alors comme la racine carrée du temps. J. GUASTALLA et J. MICHEL⁽¹⁵⁾ ont appliqué cette loi d'extrapolation de la pression en fonction du temps au tracé de l'isotherme de la couche gazeuse de la stéarylamine sur supports légèrement acidulés.

CONCLUSION

I. — 1) Dans le cas particulier de l'acide laurique, qui donne dans l'eau légèrement acidulée des solutions très diluées, dont la structure chimique simple ne subit pas de modification ni en solution ni lors de son adsorption (dissociation, par exemple), j'ai pu montrer que dans le calcul de l'équilibre d'adsorption l'équation de GIBBS dans sa forme simplifiée : $\Gamma = - \frac{d\gamma}{RT d \ln c_a}$ est une approximation correcte.

2) Si par contre une substance dissoute donne naissance en solution à deux espèces de molécules dont les adsorbabilités sont très différentes, le calcul est plus compliqué. Au moins dans le cas particulier où l'on peut négliger l'adsorption de l'une des espèces par rapport à l'autre, celle de l'ion laurate, par rapport à celle de l'acide laurique, par exemple, et où le taux de dissolution ne dépend pas de la

concentration du corps en solution, l'équation de GIBBS reste valable si l'on prend pour concentration c_a celle de l'espèce adsorbable, calculée à l'aide de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre les deux espèces en présence dans la solution.

3) Dans la région des solutions très diluées en équilibre avec un film à l'état gazeux, la loi de TRAUBE-LANGMUIR a été étendue jusqu'à l'acide laurique : la tensioactivité des acides gras, c'est-à-dire leur équilibre d'adsorption, correspond à un travail d'adsorption qui augmente avec chaque CH_2 supplémentaire dans la molécule.

II. — La troisième partie du travail a pour objet l'étude de la désorption des couches d'étalement et aboutit à une interprétation théorique de ce phénomène qui mène à une conception nouvelle de la stabilité des films d'étalement des substances extrêmement peu solubles de structure simple.

Au départ j'envisage pour la désorption deux possibilités extrêmes du mécanisme de la désorption : désorption par dissolution (mécanisme de surface) et désorption régie par la diffusion dans le support sous-jacent.

Dans la deuxième hypothèse, j'ai développé une théorie qui aboutit à des lois conformes à l'expérience pour les couches maintenues à pression constante.

Dans cette théorie on admet que dès le début de l'expérience, la concentration de la solution dans une couche très mince sous-jacente au film est pratiquement égale à la concentration d'équilibre de GIBBS c_a . C'est à partir de cette couche sous-jacente que la diffusion se produit : d'abord en régime variable, le gradient de concentration s'étendant peu à peu vers l'intérieur du support liquide. Au bout d'un certain temps s'est établi un régime permanent : le gradient de concentration reste confiné à une zone étroite mais macroscopique, couche de diffusion d'épaisseur ϵ , de l'ordre du millimètre, limitée par les tourbillons de convection qui existent toujours à l'intérieur du liquide.

Ces tourbillons s'arrêtent à la distance (moyenne) ϵ de la surface par suite du frottement supplémentaire dû au film.

L'existence d'une région calme située sous le film à l'état condensé a été mise en évidence directe et le phénomène a pu être photographié.

Tant que le film garde l'état liquide, la théorie proposée reste satisfaisante quelles que soient les variations des vitesses de désorption, dues aux transformations (ionisation par exemple) que peuvent subir les molécules désorbées, et quelle que soit la solubilité de la molécule (acide myristique ou laurique).

Ceci conduit à considérer la stabilité des films insolubles comme la conséquence d'une très faible désorption : la couche de diffusion, le gradient de concentration et l'équilibre du film avec la solution immédiatement sous-jacente doivent exister également au-dessous des couches considérées généralement comme stables, mais alors la concentration c_a qui régit la diffusion est très faible.

Ainsi l'acide myristique serait en réalité, comme l'acide laurique, en état de quasi équilibre avec la tranche liquide immédiatement sous-jacente, mais, la concentration d'équilibre étant extrêmement faible (environ dix fois moindre que celle de l'acide laurique : loi de TRAUBE), le nombre de molécules qui diffusent à partir de la surface est aussi extrêmement petit, d'où la grande stabilité de la couche d'acide myristique.

Cette remarque permet d'étendre la validité de la loi de TRAUBE à des corps trop peu solubles pour être étudiés à partir de leurs solutions.

Les expériences sur la désorption des couches légèrement solubles conduisent à plusieurs applications. Ainsi elles permettent d'atteindre la constante de diffusion et l'étude de l'équilibre d'adsorption des substances trop peu solubles pour être étudiées à partir de leurs solutions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) N. K. ADAM. — *Chem. Rev.* (1926), **3**, 172.
- (2) C. C. ADDISON et E. HUTCHINSON. — *J. Chem. Soc.* (1949), p. 3395.
- (3) H. BÉNARD. — *Ann. Chim. et Phys.* (1901), (7), **23**, p. 62.
- (4) K. BLODGETT. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1935), **57**, p. 1007.
- (5) BRUNNER. — *Zeits. Physik. Chem.* (1904), **47**, p. 56.
- (6) H. S. CARSLAW et J. C. JAEGER. — *Oxford University Press* (1947).
- (7) A. CARRY et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1925), **A. 109**, p. 301.
- (8) J. DUCLAUX. — Diffusion dans les liquides. *Act. Sci. Ind.*, Hermann, Paris (1935).
- (9) A. FRUMKIN. — *Zeits. Phys. Chem.* (1925), **116**, p. 466.
- (10) S. GLASSSTONE. — *Introduction to Electrochemistry*. D. Van Nostrand Co (1942), p. 448.
- (11) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1939), **208**, p. 973.
- (12) J. GUASTALLA (Thèse). — Imprimerie Nationale, Paris (1948).
- (13) J. GUASTALLA et Lisbeth MINASSIAN-SARAGA. — *Surface Chemistry, Butterworth Sci. Publ., London* (1949), p. 103.
- (14) J. GUASTALLA. — *C. R. Ac. Sc.* (1949), **228**, p. 820.
- (15) J. GUASTALLA et J. MICHEL. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, p. 379.
- (16) V. O. LAMM et H. HÖGBERG. — *Kolloid. Zeits.* (1940), **91**, p. 10.
- (17) E. LANDT et M. VOLMER. — *Zeits. Phys. Chem.* (1926), **122**, p. 398.
- (18) I. LANGMUIR et V. J. SCHAEFFER. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 2400.
- (19) C. G. LYONS et E. K. RIDEAL. — *Proc. Roy. Soc.* (1929), **A. 124**, p. 344.
- (20) A. MARCELLIN (Thèse). — *Ann. de Phys.* (1925) (10), **4**, p. 459.
- (21) J. W. MC BAIN et TSUN HSIEN LIU. — *J. Amer. Chem. Soc.* (1931), **53**, p. 57.
- (22) R. MÉRIGOUX (Thèse). — *Ed. de la Revue d'Optique Théor. et Instrumentale* (1938).
- (23) W. NERNST. — *Zeits. Physik. Chem.* (1904), **47**, p. 52.
- (24) Lord RAYLEIGH. — *Proc. Roy. Soc.* (1890), **47**, p. 364.
- (25) R. J. SCHMIDT et S. W. MILVERTON. — *Proc. Roy. Soc.* (1935), **A. 152**, p. 586.
- (26) J. H. SCHULMAN et E. STENHAGEN. — *Proc. Roy. Soc.* (1939), **B. 126**, p. 356.
- (27) J. H. SCHULMAN et T. TEORELL. — *Trans. Farad. Soc.* (1938), **34**, p. 1337.
- (28) L. SHARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **231**, p. 46.
- (29) L. SHARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **231**, p. 337.
- (30) L. SHARAGA. — *C. R. Ac. Sc.* (1950), **233**, p. 135.
- (31) A. F. H. WARD et L. H. BROOKS. — *Trans. Farad. Soc.* (1952), **48**, p. 1124.

TABLE DES MATIÈRES

I. <i>Etude de la couche superficielle d'un corps soluble</i>	9
I. Introduction	9
II. Matériel expérimental	13
III. Rétention du solvant. Films stables et instables. Expérimentation et résultats	17
Bibliographie	22
II. <i>Adsorption des solutions d'acide laurique. Vérification de l'équation de Gibbs</i>	24
I. Adsorption des solutions d'acide laurique	24
II. Adsorption et vérification de la relation de GIBBS	26
III. Vérification de la relation de GIBBS (travail personnel)	29
Bibliographie	31
III. <i>Désorption des couches monomoléculaires</i>	33
I. Introduction	33
II. Appareillage et technique expérimentale. Courbe de désorption	34
III. Facteurs pouvant modifier la désorption	35
IV. Influence de la pression du film	35
V. Sens physique des courbes de désorption	36
VI. Interprétation. Rappel de quelques questions générales	36
VII. Interprétation. Discussion	39
VIII. Influence de la pression superficielle sur la désorption	41
IX. Mise en évidence de la couche de diffusion	43
X. Facteurs indépendants de la pression de la couche et caractérisant la désorption	44
XI. Calcul théorique des courbes de désorption $k_p(p)$ et $k_v(p)$	44
XII. Influence du pH sur la désorption	46
XIII. Influence de la température sur la désorption	47
XIV. Désorption des couches d'acide myristique	48
XV. Désorption des couches superficielles solubles maintenues à aires constantes	50
Conclusion	51
Bibliographie	52

Les recherches qui font l'objet de la présente thèse ont été commencées grâce à une bourse de la Direction Générale des Relations Culturelles. Elles ont été poursuivies avec l'aide matérielle de l'Aide à la Recherche Scientifique et du Centre National de la Recherche Scientifique.

Je tiens à présenter à M. le Professeur Edmond BAUER, mon Maître, le témoignage de ma gratitude pour son accueil au Laboratoire de Chimie-Physique, pour l'attention et l'intérêt qu'il a constamment portés à ce travail et pour les nombreuses suggestions et critiques qu'il a bien voulu faire à son sujet.

M. Jean GUASTALLA, Maître de Recherches, dans le service duquel j'ai fait ce travail, qui m'a initié à la Physique des Surfaces et a mis à ma disposition les appareils qui ont servi à cette étude qu'il a conseillée et guidée. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance et le témoignage de mon amitié.

A M. Michel MAGAT, Maître de Recherches, j'exprime ma gratitude pour sa compréhension et pour les encouragements qu'il m'a apportés aux moments difficiles de ce travail.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**FORCES INTERMOLÉCULAIRES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES
DE LA SURFACE**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 mai 1952.

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Jean SARRAILH.

